Termodinâmica para Engenharia Química

Termodinâmica para Engenharia Química

Milo D. Koretsky
Department of Chemical Engineering
Oregon State University

Tradução

Márcio José Estillac de Mello Cardoso
Doutor em Ciências, Instituto de Química da UFRJ

Oswaldo Esteves Barcia
Doutor em Ciências, Instituto de Química da UFRJ

Rosana Janot Martins
Doutora em Ciências, Instituto de Química da UFF

LTC
EDITORA

No interesse de difusão da cultura e do conhecimento, o autor e os editores envidaram o máximo esforço para localizar os detentores dos direitos autorais de qualquer material utilizado, dispondo-se a possíveis acertos posteriores caso, inadvertidamente, a identificação de algum deles tenha sido omitida.

CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO-NA-FONTE
SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ.

K86t

Koretsky, Milo D.
Termodinâmica para engenharia química / Milo D. Koretsky ; tradução Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia, Rosana Janot Martins. - Rio de Janeiro : LTC, 2007

Tradução de: Engineering and chemical thermodynamics, 1st ed
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-216-1530-9

1. Termodinâmica. 2. Engenharia química. I. Título.

06-3933. CDD 660.2969
CDU 66.08:544.32

Capa: Reproduzida com a permissão de John Wiley & Sons, Inc.

A ilustração descreve uma turbina — um dispositivo comum que é analisado usando-se a termodinâmica. Um corte do dispositivo físico revela as ferramentas conceituais desenvolvidas no texto. Isto inclui um processo termodinâmico hipotético representado pelas setas tracejadas. O leitor aprenderá como construir tais processos para resolver diversos problemas. A figura inclui também um "dipolo molecular", que está desenhado no plano *PT* associado ao fluido real. Isto ilustra o uso de conceitos moleculares para reforçar o desenvolvimento dos princípios termodinâmicos, outra ligação temática importante.

ENGINEERING AND CHEMICAL THERMODYNAMICS, First Edition
Copyright © 2004, John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved. This translation is published under license.

Editoração Eletrônica: ALSAN – Serviço de Editoração

Direitos exclusivos para a língua portuguesa
Copyright © 2007 by
LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ — CEP 20040-040
Tel.: 21–3970-9480
Fax: 21–2221-3202
ltc@ltceditora.com.br
www.ltceditora.com.br

Reservados todos os direitos. É proibida a duplicação ou reprodução deste volume, no todo ou em parte, sob quaisquer formas ou por quaisquer meios (eletrônico, mecânico, gravação, fotocópia, distribuição na Web ou outros), sem permissão expressa da Editora.

Para Nicole e Moses

Prefácio

De fato dei contribuições para a área de bioquímica. Não havia curso de biologia molecular. Em suma, não fiz nenhum curso de biologia, mas sou um dos fundadores da biologia molecular. Não fiz curso de nutrição nem de estudo das vitaminas. Por quê? Por que eu sou capaz de fazer essas coisas? Porque tive uma aprendizagem básica muito boa nos campos em que é difícil para a maioria das pessoas aprenderem sozinhas.

Linus Pauling
Sobre a sua formação em Engenharia Química

A QUEM SE DESTINA

Termodinâmica para Engenharia Química é um livro escrito para ser adotado no(s) curso(s) de graduação em termodinâmica do segundo ou do terceiro anos da maioria dos Cursos de Engenharia Química. Para a maioria dos estudantes de graduação a termodinâmica para engenharia química, que se concentra nos aspectos do equilíbrio de fases e do equilíbrio químico, é uma das disciplinas obrigatórias mais difíceis e abstratas do currículo. Na verdade, já foi observado por mais de um dos grandes mestres em termodinâmica (por exemplo, Denbigh, Sommerfeld) que a termodinâmica não pode ser plenamente compreendida em um primeiro encontro. O entendimento se aprofunda a cada vez que tentamos aprender termodinâmica. Por que mais um livro nesta área? Este livro foi pensado especificamente para o estudante universitário que tem que lidar pela primeira vez com o tratamento da termodinâmica de equilíbrio de maneira suficientemente detalhada para resolver a grande variedade de problemas com que os engenheiros químicos têm que lidar. Este livro é baseado em *conceitos*, e pretende proporcionar aos estudantes uma base sólida neste assunto de uma única vez. Pretende-se que seja *acessível* e *rigoroso*. A facilidade de acesso possibilita aos estudantes aprenderem o máximo possível em um primeiro contato, enquanto o rigor lhes fornece os fundamentos para que possam entender textos mais avançados e forma a base dos programas comerciais de simulação computacional, tais como ASPEN®, HYSIS® e CHEMCAD®.

OBJETIVOS E METODOLOGIA

Este livro foi escrito tendo como base as notas de aula que vêm sendo usadas nas aulas de graduação em Engenharia Química na Oregon State University desde 1994. Utiliza-se um desenvolvimento logicamente consistente através do qual todo conceito novo é apresentado em um contexto previamente existente. Este texto foi especificamente planejado para atender estudantes com diferentes estilos de aprendizagem. O desenvolvimento conceitual, os exemplos resolvidos e os numerosos problemas no final de cada capítulo têm por objetivo um *aprendizado mais profundo* e possibilitar que o estudante aplique a termodinâmica em problemas de engenharia do mundo real. O texto se desenvolve ao longo de duas linhas principais: (1) uma abordagem comum dos diversos tópicos por meio do uso da entalpia ou da fugacidade, e (2) o reforço da termodinâmica clássica pela utilização de princípios moleculares. Sempre que possível, argumentos intuitivos e qualitativos complementam as deduções matemáticas.

A premissa básica sobre a qual o livro está organizado é que, *ao associarmos uma nova informação com o conhecimento e experiências anteriores, a aprendizagem do aluno é*

reforçada. Esta abordagem consiste em apresentar conceitos novos no contexto do material que o aluno *já domina*. Por exemplo, a segunda lei da termodinâmica é formulada assim como a primeira lei, como uma generalização de diversas observações da natureza (em vez de uma abordagem mais comum baseada em enunciados específicos sobre a obtenção de trabalho a partir de calor por meio de ciclos termodinâmicos). Assim, a experiência que o estudante adquiriu ao estudar a propriedade termodinâmica energia, já estudada em diversas outras disciplinas, é usada para se definir uma propriedade termodinâmica nova, a entropia. Além disso, as bases da segunda lei — reversibilidade, irreversibilidade e o ciclo de Carnot — são apresentadas com a primeira lei, em um contexto no qual os estudantes têm mais experiência; assim, elas não são novidade quando a segunda lei é apresentada.

▶ ESTILOS DE APRENDIZAGEM

Recentemente tem atraído atenção na área de educação em engenharia a formulação de material didático que seja adequado às diversas maneiras pelas quais os estudantes aprendem. Por exemplo, em seu artigo inovador "Aprendizagens e Estilos Pedagógicos no Ensino de Engenharia",[1] Richard Felder e Linda Silverman definem dimensões características de estilos de aprendizagem, e os estilos de ensino correspondentes. O aprofundamento dessas idéias levou os autores a focalizarem quatro dimensões específicas de aprendizagem: aprendizes seqüenciais *versus* aprendizes globais; aprendizes ativos *versus* aprendizes reflexivos; aprendizes visuais *versus* aprendizes verbais; e aprendizes sensoriais *versus* aprendizes intuitivos. Este livro foi planejado especificamente para atender estudantes com diferentes estilos de aprendizagem, dando opções para os estudantes de cada estilo e, assim, reduzindo os desencontros entre apresentação do conteúdo e o estilo de aprendizagem do estudante. O objetivo é criar um livro que possibilite de forma efetiva aos estudantes ter acesso a conceitos novos. Por exemplo, cada capítulo contém, no início, os objetivos do estudo e, no final, um resumo. Estas seções não repetem a ordem de discussão no texto, mas são apresentadas em uma ordem *hierárquica*, indo dos conceitos mais significativos para aqueles de menor importância. Esta apresentação cria um ambiente efetivo para aprendizes globais (que provavelmente lerão o resumo antes de se deterem nos detalhes de um capítulo). Por outro lado, para ajudar o aprendiz seqüencial, o capítulo é desenvolvido de maneira lógica, com conceitos construídos passo a passo baseados no material previamente discutido. Os conceitos identificados como fundamentais são apresentados em forma de esquemas para ajudar os aprendizes visuais. Perguntas sobre pontos importantes, que foram discutidos previamente, são colocadas aqui e ali no texto, para ajudarem os aprendizes ativos e reflexivos. Os exemplos foram distribuídos entre aqueles que enfatizam a resolução de problemas concretos, numéricos, para aprendizes sensoriais, e aqueles que estendem o entendimento conceitual, para aprendizes intuitivos.

Em termos cognitivos, podemos formar uma taxonomia da hierarquia do conhecimento que um estudante deve ser capaz de dominar. Por exemplo, uma taxonomia de Bloom modificada inclui: lembrar, entender, aplicar, analisar, avaliar e criar. As tarefas são listadas do nível mais baixo para o mais alto. Para realizar as tarefas de nível mais baixo, a aprendizagem superficial é suficiente, mas a habilidade de executar os níveis mais elevados requer uma *aprendizagem mais profunda*. Numa aprendizagem mais profunda, o estudante procura padrões e princípios subjacentes, verifica as evidências e relaciona-as com as conclusões, examina a lógica e os argumentos com cautela e criticamente, e por meio desse processo torna-se ativamente interessado no teor do curso. Por outro lado, um estudante que realiza uma aprendizagem superficial tende a memorizar fatos, realizar tarefas de forma automática e acha difícil entender idéias novas, e acaba dando pouco valor a um curso de termodinâmica. Concomitantemente, é reforçado ao longo de todo o livro que a realização de uma aprendizagem mais profunda depende significativamente do que se espera que um estudante faça. Os problemas no final de cada capítulo são propostos com o objetivo de aprofundar o entendimento dos assuntos estudados. Em vez de meramente encontrar a equação certa para uma simples substituição de variáveis, pede-se ao estudante que procure

[1]Felder, Richard M., e Linda K. Silverman, *Engr. Education*, **78**, 674 (1988).

as ligações e os padrões no material apresentado, entenda o significado físico das equações e, criativamente, aplique os fundamentos já estudados em problemas inteiramente novos. Acreditamos que somente através dessa aprendizagem mais profunda o estudante será capaz de sintetizar a informação aprendida em sala de aula e criativamente aplicá-la em novos problemas no seu campo de trabalho.

▶ CONCEITOS MOLECULARES

Embora não faça parte do domínio da termodinâmica clássica, a utilização de conceitos moleculares é útil em muitos níveis. Em geral, quando um estudante de engenharia química faz a disciplina de termodinâmica em seu curso de graduação, ele já fez muitos cursos de química; sendo assim, por que não tirar proveito dessa experiência? A termodinâmica é inerentemente abstrata. Conceitos moleculares reforçam a abordagem intuitiva do livro, fornecendo maior entendimento a um estudante típico de graduação do que apenas a abordagem por meio da matemática. A abordagem molecular também está se tornando importante em nível tecnológico, com o aumento do uso de simulações moleculares. Finalmente, o entendimento molecular permite ao estudante estabelecer uma ligação entre o entendimento da termodinâmica de equilíbrio e outras ciências fundamentais da engenharia, tais como os processos de transporte.

▶ PROGRAMA THERMOSOLVER

O programa ThermoSolver (em inglês), que acompanha este livro, foi desenvolvido especificamente para complementar o texto escrito. É um programa integrado, orientado por menus, fácil de usar e auto-explicativo. O ThermoSolver possibilita que, sem grande esforço, o estudante execute cálculos mais complexos, dando a ele oportunidade de explorar uma ampla gama de problemas em termodinâmica. As equações usadas para executar os cálculos podem ser vistas no próprio programa e usam uma nomenclatura consistente com o texto. Uma vez que as equações do livro estão integradas no programa, o estudante se torna mais bem capacitado a associar os conceitos com as saídas do programa, reforçando o aprendizado. O programa ThermoSolver é fornecido gratuitamente junto com o livro.

▶ AGRADECIMENTOS

Gostaria de dar o devido reconhecimento e agradecer a todos aqueles que gentilmente deram alguma contribuição: Wayne Anderson, Connelly Barnes, Hugo Caran, Chih-hung (Alex) Chang, John Falconer, Dennis Hess, P. K. Lim, Erik Muehlenkamp, Jeff Reimer, Skip Rochefort, Wyatt Tenhaeff, Darrah Thomas e David Wetzel. Por último, mas não menos importante, sou extremamente grato aos estudantes com quem, durante todos esses anos, tenho compartilhado as aulas de termodinâmica.

▶ NOTAÇÃO

O estudo da termodinâmica está inerentemente associado a uma notação detalhada. Apresenta-se a seguir um resumo da notação usada neste livro. A lista inclui: notação especial, símbolos, símbolos gregos, subscritos, sobrescritos, operadores e parâmetros empíricos. Tendo em vista o grande número de símbolos, bem como uma superposição devida à convenção adotada, diferentes grandezas podem ser representadas pelos mesmos símbolos. Nestes casos, torna-se necessário deduzir o seu significado baseando-se no contexto em que um determinado símbolo é usado.

Notação Especial

Propriedades

Maiúscula	Extensiva	$K: V, G, U, H, S, \ldots$
Minúscula	Intensiva (molar)	$k = \frac{K}{n} = v, g, u, h, s, \ldots$
Circunflexo, minúscula	Intensiva (específica)	$\hat{k} = \frac{K}{m} = \hat{v}, \hat{g}, \hat{u}, \hat{h}, \hat{s}, \ldots$

Misturas

Subscrito i	Propriedade de substância pura	$K_i: V_i, G_i, U_i, H_i, S_i, \ldots$ $k_i: v_i, g_i, u_i, h_i, s_i, \ldots$
Barra, subscrito i	Propriedade parcial molar	$\bar{K}_i: \bar{V}_i, \bar{G}_i, \bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i, \ldots$
Sem índice	Propriedade total da solução	$K: V, G, U, H, S, \ldots$ $k: v, g, u, h, s, \ldots$
Delta, subscrito *mis*	Propriedade de mistura	$\Delta K_{mis}: \Delta V_{mis}, \Delta H_{mis}, \Delta S_{mis}, \ldots$ $\Delta k_{mis}: \Delta v_{mis}, \Delta h_{mis}, \Delta s_{mis}, \ldots$

Outras

Ponto	Taxa de variação	$\dot{Q}, \dot{W}, \dot{n}, \dot{V}, \ldots$
Barra superior	Média	$\overline{\vec{V}^2}, \bar{c}_P, \ldots$

Símbolos

$a, b \ldots, i, \ldots$	Componente genérico em uma mistura
a, A	Energia de Helmholtz
A, B	Símbolos para processos a serem comparados
A	Área
a_i	Atividade do componente i
A_i	Componente i de uma reação química
b_j	Elementos de um vetor
c_P	Capacidade calorífica a pressão constante
c_v	Capacidade calorífica a volume constante
c_i	Concentração molal da substância i
C_i	Concentração em massa da substância i
[i]	Concentração molar da substância i
CDD (em inglês COP)	Coeficiente de desempenho
D_{i-j}	Energia de dissociação da ligação i–j
e, E	Energia
e_k, E_K	Energia cinética
e_p, E_P	Energia potencial
$\vec{E}$	Campo elétrico
F	Força
F	Vazão de alimentação
F	Constante de Faraday
$\mathfrak{F}$	Graus de liberdade
f_i	Fugacidade da substância i pura
$\hat{f}_i$	Fugacidade da substância i em uma mistura
f	Fugacidade total da solução
g, G	Energia de Gibbs
g	Aceleração da gravidade
h, H	Entalpia
$\Delta\tilde{h}_s$	Entalpia de solução
$\mathcal{H}_i$	Constante da lei de Henry do soluto i
i	Intersticial
I	Energia de ionização
I	Força iônica
k, K	Representação genérica de qualquer propriedade termodinâmica exceto P ou T
k	Constante de Boltzmann
k	Razão entre as capacidades caloríficas (c_P/c_v)
k	Constante da mola
K	Constante de equilíbrio
k_{ij}	Parâmetro de interação binária entre as substâncias i e j
K_i	Valor de K
L	Vazão de líquido
m	Número de componentes
m	Massa
MM	Massa molecular
n	Número de moles
n	Concentração de elétrons em um semicondutor
n_i	Concentração de portadores intrínsecos

N	Número de moléculas no sistema ou em um determinado estado
N_A	Número de Avogadro
FO	Função objetivo
p	Concentração de buracos em um semicondutor
P	Pressão
p_i	Pressão parcial do componente i em uma mistura de gases ideais
P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i
q, Q	Calor
Q	Carga elétrica
r	Distância entre duas moléculas
R	Constante dos gases
R	Número de reações químicas independentes
s	Restrições estequiométricas
s, S	Entropia
t	Tempo
T	Temperatura
T_{eb}	Temperatura no ponto de ebulição
T_f	Temperatura no ponto de fusão
T_S	Temperatura consoluta superior
u, U	Energia interna
v, V	Volume
V	Vazão de vapor
V	Vacância
$\vec{V}$	Velocidade
w, W	Trabalho
w_{fluxo}, W_{fluxo}	Trabalho de fluxo
w_s, W_S	Trabalho de eixo
w^*, W^*	Trabalho diferente do trabalho Pv
w_i	Fração ponderal do componente i
x	Qualidade (fração de vapor)
x	Posição ao longo do eixo x
x_i	Fração molar do componente i no líquido
X_i	Fração molar do componente i no sólido
y_i	Fração molar do componente i no vapor
z	Fator de compressibilidade
z	Posição ao longo do eixo z
z	Valência de um íon em solução
1, 2...	Símbolos para estados específicos de um sistema
1, 2...	Componente genérico em uma mistura

Símbolos Gregos

α_i	Polarizabilidade da substância i
β	Coeficiente de expansão térmica
β_{ij}	Matriz dos coeficientes de fórmula química
E	Potencial eletroquímico
φ_i	Coeficiente de fugacidade do componente i puro
$\hat{\varphi}_i$	Coeficiente de fugacidade do componente i em uma mistura
φ	Coeficiente de fugacidade total da solução
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i
γ_i^{Henry}	Coeficiente de atividade em que se utiliza o estado de referência da lei de Henry
γ_i^m	Coeficiente de atividade com base na molalidade
$\gamma_\pm$	Coeficiente médio de atividade dos cátions e ânions em solução
η	Fator de eficiência
λ_i	Multiplicador de Lagrange
Γ	Energia potencial molecular
Γ_i	Coeficiente de atividade do componente i sólido
Γ_{ij}	Energia potencial molecular entre as substâncias i e j
κ	Compressibilidade isotérmica
μ_i	Momento de dipolo da substância i
μ_i	Potencial químico do componente i
μ_{JT}	Coeficiente de Joule–Thomson
π	Fases
Π	Pressão osmótica
ρ	Densidade
v_i	Coeficiente estequiométrico
ω	Fator acêntrico de Pitzer
ξ	Extensão de reação

Subscritos

$a, b, \ldots, i, \ldots$	Componentes genéricos em uma mistura
atm	Atmosfera
c	Ponto crítico
C	Reservatório térmico frio
calc	Calculado
ciclo	Variação de propriedade em um ciclo termodinâmico
exp	Experimental
f	Valor de propriedade de formação (com Δ)
f	Fusão
E	Externo
H	Reservatório térmico quente
superior	Valor superior (por exemplo, na interpolação)
gás ideal	Gás ideal
entrada	Fluxo de entrada no sistema
inerte	Substância inerte em uma reação química
irrev	Processo irreversível
l	Líquido
inferior	Valor inferior (por exemplo, na interpolação)
mis	Parâmetro da equação de estado de uma mistura
líquido	Calor ou trabalho líquido transferido
saída	Fluxo de saída do sistema
produtos	Produtos de uma reação química
pc	Pseudocrítica
r	Propriedade reduzida
reagentes	Reagentes em uma reação química
gás real	Gás real
rev	Processo reversível
rxn	Reação
sub	Sublimação
viz	Vizinhanças
sis	Sistema
univ	Universo
v	Vapor
vap	Vaporização
z	Na direção z
1, 2, ...	Símbolos dos estados específicos de um sistema
1, 2, ...	Componente genérico em uma mistura

Sobrescritos

res	Função residual (com Δ)
E	Propriedade de excesso
ideal	Solução ideal
gás ideal	Gás ideal
molecular	Molecular
l	Líquido
o	Valor no estado de referência
real	Fluido real com interações intermoleculares
s	Sólido
sat	Na saturação
v	Vapor
α, β	Fases genéricas (em equilíbrio)
γ	Fator exponencial do volume de um processo politrópico
∞	A diluição infinita
(0)	Termo de fluido simples
(1)	Termo de correção

Operadores

d	Diferencial total
∂	Diferencial parcial
Δ	Diferença entre o valor final e o valor inicial de uma propriedade de estado
∇	Operador gradiente
$\int$	Integral
δ	Diferencial inexata (dependente do caminho)
ln	Logaritmo natural (base e)
log	Logaritmo na base 10
Π	Operador produtório
Σ	Operador somatório

Parâmetros Empíricos

a, b	Parâmetros de atração e de tamanho de van der Waals ou de Redlich–Kwong, respectivamente
$a, b, \alpha, \kappa \ldots$	Parâmetros empíricos em várias equações de estado cúbicas
A	Parâmetro do modelo de coeficiente de atividade de Margules com um parâmetro
A_{ij}	Parâmetro do modelo de coeficiente de atividade de Margules com dois parâmetros (uma forma)
A, B	Parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade de Margules com dois parâmetros ou de van Laar
A, B	Parâmetros de Debye–Huckel
A, B, C	Constantes empíricas da equação de Antoine
A, B, C, D, E	Constantes empíricas para a equação da capacidade calorífica
B, C, D	Segundo, terceiro e quarto coeficientes de virial
B', C', D'	Segundo, terceiro e quarto coeficientes de virial na expansão em pressão
C_6	Constante de atração de van der Waals ou Lennard–Jones
C_n	Constante do potencial de repulsão intermolecular de potência r^{-n}
ε	Parâmetro de energia de Lennard–Jones
Λ_{ij}	Parâmetros do modelo de coeficiente de atividade de Wilson
σ	Parâmetro da distância de uma esfera rígida, na função potencial de Lennard–Jones ou outras

Para o Professor

Os professores que adotarem o livro podem solicitar à LTC materiais suplementares de apoio pedagógico, em inglês. O pedido deve ser encaminhado a:
LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
A/C Editorial Técnico
Travessa do Ouvidor, 11
Rio de Janeiro, RJ — CEP 20040-040
Tel.: 21-3970-9480
Fax: 21-2221-3202
ltc@ltceditora.com.br
www.ltceditora.com.br

Comentários e Sugestões

Apesar dos melhores esforços do autor, dos tradutores, do editor e dos revisores, é inevitável que surjam erros no texto. Assim, são bem-vindas as comunicações de usuários sobre correções ou sugestões referentes ao conteúdo ou ao nível pedagógico que auxiliem o aprimoramento de edições futuras. Encorajamos os comentários dos leitores que podem ser encaminhados à LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. no endereço: Travessa do Ouvidor, 11 — Rio de Janeiro, RJ — CEP 20040-040 ou ao endereço eletrônico ltc@ltceditora.com.br.

Sumário

▶CAPÍTULO 1

Propriedades Termodinâmicas Mensuráveis e Outros Conceitos Básicos 1

Objetivos do Estudo **1**
1.1 Termodinâmica **2**
1.2 Conceitos Preliminares — A Linguagem da Termodinâmica **3**
1.3 Propriedades Termodinâmicas Mensuráveis **7**
Volume (extensivo ou intensivo) **7**
Temperatura (intensiva) **7**
Pressão (intensiva) **10**
1.4 Equilíbrio **11**
1.5 Propriedades Termodinâmicas Independentes e Dependentes **14**
1.6 A Superfície *PvT* e Suas Projeções para Substâncias Puras **16**
1.7 Tabelas de Propriedades Termodinâmicas **21**
1.8 O Gás Ideal **23**
1.9 Resumo **26**
1.10 Problemas **26**

▶CAPÍTULO 2

A Primeira Lei da Termodinâmica 29

Objetivos do Estudo **29**
2.1 A Primeira Lei da Termodinâmica **30**
Formas de Energia **30**
Trabalho e Calor: Transferência de Energia entre o Sistema e as Vizinhanças **34**
2.2 Construção de Caminhos Hipotéticos **38**
2.3 Processos Reversíveis e Irreversíveis **39**
2.4 A Primeira Lei da Termodinâmica para Sistemas Fechados **45**
Balanço Integral **45**
Balanços Diferenciais **47**
2.5 A Primeira Lei da Termodinâmica para Sistemas Abertos **47**
2.6 Dados Termoquímicos para U e H **53**
Capacidade Calorífica: c_v e c_p **53**
Calor Latente **60**
Entalpia de Reações **64**
2.7 Processos Reversíveis em Sistemas Fechados **69**
Expansão (Compressão) Isotérmica, Reversível **69**
Expansão (Compressão) Adiabática com Capacidade Calorífica Constante **70**
Resumo **72**
2.8 Balanço de Energia para Sistema Aberto em Equipamento de Processo **72**
2.9 Ciclos Termodinâmicos e o Ciclo de Carnot **78**
2.10 Resumo **83**
2.11 Problemas **84**

▶CAPÍTULO 3

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica 93

Objetivos do Estudo **93**
3.1 Direcionalidade dos Processos/Espontaneidade **94**
3.2 Processos Reversíveis e Irreversíveis (Revisão) e Suas Relações com a Direcionalidade **95**
3.3 Entropia, uma Propriedade Termodinâmica **97**
3.4 A Segunda Lei da Termodinâmica **104**
3.5 Outros Enunciados Comuns da Segunda Lei da Termodinâmica **106**
3.6 A Segunda Lei da Termodinâmica para Sistemas Fechados e Sistemas Abertos **107**
Cálculo de Δs para Sistemas Fechados **107**
Cálculo de Δs para Sistemas Abertos **110**
3.7 Cálculo de Δs para um Gás Ideal **113**
3.8 O Balanço de Energia Mecânica e a Equação de Bernoulli **121**
3.9 Ciclos de Potência e de Refrigeração de Compressão de Vapor **124**
O Ciclo de Rankine **124**
O Ciclo de Refrigeração de Compressão de Vapor **128**
3.10 Visão Molecular da Entropia **131**
Maximizando Espacialmente as Configurações Moleculares **133**
Maximizando as Configurações Moleculares em Termos de Energia **134**
3.11 Resumo **137**
3.12 Problemas **139**

▶CAPÍTULO 4

Equações de Estado e Forças Intermoleculares 148

Objetivos do Estudo **148**
4.1 Introdução **149**
Motivação **149**
O Gás Ideal **149**
4.2 Forças Intermoleculares **150**
Energia (Molecular) Interna **150**
Forças Atrativas **151**
Funções de Potenciais Intermoleculares e Forças Repulsivas **160**
Princípio dos Estados Correspondentes **162**
Forças Químicas **164**
4.3 Equações de Estado **168**
A Equação de Estado de van der Waals **168**
Equações de Estado Cúbicas **173**
A Equação de Estado de Virial **174**
Equações de Estado para Líquidos e Sólidos **176**
4.4 Gráficos/Tabelas de Compressibilidade Generalizada **178**
4.5 Determinação de Parâmetros para Misturas **180**
4.6 Resumo **183**
4.7 Problemas **184**

▶CAPÍTULO 5

A Rede Termodinâmica 190

Objetivos do Estudo **190**
5.1 Tipos de Propriedades Termodinâmicas **190**
5.2 Relações entre as Propriedades Termodinâmicas **191**
Propriedades Dependentes e Independentes **191**
Relações entre Propriedades Fundamentais **193**
Relações de Maxwell **195**
Outras Relações Matemáticas Úteis **195**
Usando a Rede Termodinâmica para Acessar Dados Disponíveis **196**
5.3 Cálculo de Δs, Δu e Δh por Meio de Equações de Estado **198**
Relações de ds em Função das Variáveis Independentes T e v e das Variáveis Independentes T e P **198**
Relação de du em Função das Variáveis Independentes T e v **199**
Relação de dh em Função das Variáveis Independentes T e P **202**
5.4 Funções Residuais **207**
5.5 Expansão de Joule–Thomson e Liquefação **214**
5.6 Resumo **219**
5.7 Problemas **219**

▶CAPÍTULO 6

Equilíbrio de Fases I: Formulação do Problema 225

Objetivos do Estudo **225**
6.1 Introdução **225**
6.2 Equilíbrio de Fases de Substâncias Puras **227**
A Energia de Gibbs como Critério para o Equilíbrio Químico **227**
Papéis da Energia e da Entropia no Equilíbrio de Fases **230**
Relação entre a Pressão de Saturação e a Temperatura: A Equação de Clapeyron **232**
Equilíbrio Líquido–Vapor de um Componente Puro: A Equação de Clausius–Clapeyron **234**
6.3 Termodinâmica de Misturas **237**
Introdução **237**
Propriedades Parciais Molares **237**
A Equação de Gibbs–Duhem **242**
Resumo dos Diferentes Tipos de Propriedades Termodinâmicas **243**
Propriedades de Mistura **244**
Determinação das Propriedades Parciais Molares **252**
Relações entre Grandezas Parciais Molares **259**
6.4 Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes **260**
O Potencial Químico — Os Critérios para o Equilíbrio Químico **260**
Dependência do μ_i da Temperatura e da Pressão **263**
6.5 Resumo **264**
6.6 Problemas **265**

▶CAPÍTULO 7

Equilíbrio de Fases II: Fugacidade 272

Objetivos do Estudo **272**
7.1 Introdução **273**
7.2 Fugacidade **273**
Definição de Fugacidade **273**
Outras Formas de Fugacidade **275**
Critérios para o Equilíbrio Químico em Termos de Fugacidade **275**
7.3 Fugacidade na Fase Vapor **276**
Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade de Gases Puros **277**
Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade do Componente i em uma Mistura de Gases **282**
A Regra de Lewis da Fugacidade **288**
Propriedades de Mistura para Gases Ideais **285**
7.4 Fugacidade na Fase Líquida **290**
Estados de Referência para a Fase Líquida **290**
Relações Termodinâmicas entre γ_i **297**
Modelos para γ_i por Meio de g^E **303**
Abordagem de Equação de Estado para a Fase Líquida **318**
7.5 Fugacidade em Fase Sólida **319**
Sólidos Puros **319**
Soluções Sólidas **319**
Interstícios e Vacâncias em Cristais **319**
7.6 Resumo **319**
7.7 Problemas **321**

▶CAPÍTULO 8

Equilíbrio de Fases III: Diagramas de Fases 328

Objetivos do Estudo **328**
8.1 Equilíbrio Líquido–Vapor (ELV) **329**
A Lei de Raoult (Gás Ideal e Solução Ideal) **329**
Líquidos Não-Ideais **335**
Azeótropos **343**
Ajuste de Modelos de Coeficiente de Atividade com Dados de ELV **348**
Solubilidade de Gases em Líquidos **353**
8.2 Equilíbrio Líquido(α)–Líquido(β): ELL **357**
8.3 Equilíbrio Líquido(α)–Líquido(β)–Vapor: ELLV **364**
8.4 Equilíbrio Sólido–Líquido e Sólido–Sólido: ESL e ESS **367**
Sólidos Puros **367**
Soluções Sólidas **370**
8.5 Propriedades Coligativas **372**
8.6 Resumo **378**
8.7 Problemas **379**

▶CAPÍTULO 9

Equilíbrio Químico 391

Objetivos do Estudo **391**
9.1 Introdução **392**
9.2 Reação Química e Energia de Gibbs **393**
9.3 Equilíbrio com uma Única Reação **396**
9.4 Cálculo de K a Partir de Dados Termoquímicos **399**
Cálculo de K por Meio da Energia de Gibbs de Formação **400**
A Dependência de K como Função da Temperatura **401**
9.5 Relação entre a Constante de Equilíbrio e as Concentrações das Substâncias que Participam da Reação **405**
A Constante de Equilíbrio para uma Reação em Fase Gasosa **405**
A Constante de Equilíbrio para uma Reação em Fase Líquida (ou em Fase Sólida) **411**
A Constante de Equilíbrio para uma Reação Heterogênea **412**
9.6 Equilíbrio em Sistemas Eletroquímicos **413**
9.7 Várias Reações **420**

Extensão da Reação e Constante de Equilíbrio para R Reações **420**
Regra das Fases de Gibbs para Sistemas Reacionais **422**
Solução do Equilíbrio de Várias Reações por Minimização da Energia de Gibbs **428**
9.8 Equilíbrios de Reações de Defeitos Pontuais em Sólidos Cristalinos **430**
Defeitos Atômicos **431**
Defeitos Eletrônicos **434**
Efeito da Pressão Parcial do Gás nas Concentrações de Defeitos **437**
9.9 Resumo **440**
9.10 Problemas **442**

▶APÊNDICE A

Dados de Propriedades Físicas **450**

A.1 Constantes Críticas, Fatores Acêntricos e Coeficientes de Antoine **450**
A.2 Dados de Capacidade Calorífica **452**
A.3 Entalpia e Energia de Gibbs de Formação a 298 K e 1 bar **454**

▶APÊNDICE B

Tabelas de Vapor **458**

B.1 Água Saturada: Tabela de Temperatura **459**
B.2 Água Saturada: Tabela de Pressão **461**
B.3 Água Saturada: Sólido–Vapor **463**
B.4 Vapor D'água Superaquecido **464**
B.5 Água Líquida Sub-Resfriada **470**

▶APÊNDICE C

Tabelas da Correlação Generalizada de Lee–Kesler **471**

C.1 Valores para $z^{(0)}$ **471**
C.2 Valores para $z^{(1)}$ **473**
C.3 Valores para $\left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c}\right]^{(0)}$ **475**
C.4 Valores para $\left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c}\right]^{(1)}$ **477**
C.5 Valores para $\left[\frac{s_{T_r,P_r} - s^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{R}\right]^{(0)}$ **479**
C.6 Valores para $\left[\frac{s_{T_r,P_r} - s^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{R}\right]^{(1)}$ **481**
C.7 Valores para $\log[\phi^{(0)}]$ **483**
C.8 Valores para $\log[\phi^{(1)}]$ **485**

▶APÊNDICE D

Sistemas de Unidades **487**

D.1 Variáveis Freqüentemente Utilizadas em Termodinâmica e Suas Respectivas Unidades **487**
D.2 Conversão entre Unidades do CGS (de Gauss) e Unidades do SI **489**

▶APÊNDICE E

Programa ThermoSolver **491**

E.1 Descrição do Programa **491**
E.2 Estados Correspondentes Utilizando a Equação de Estado de Lee–Kesler **494**

▶APÊNDICE F

Referências Bibliográficas **496**

F.1 Fontes de Dados Termodinâmicos **496**
F.2 Livros-Texto e Monografias **497**

Índice **499**

CAPÍTULO 1

Propriedades Termodinâmicas Mensuráveis e Outros Conceitos Básicos

Buda, o Deus único, reside tão confortavelmente nos circuitos de um computador digital ou nas engrenagens de uma transmissão quanto no topo de uma montanha ou na pétala de uma flor. Pensar de outra maneira seria humilhar Buda — o que é humilhar a si mesmo. É sobre isto que eu quero falar nesta jornada.

— *Zen e a Arte de Manutenção de Motocicletas*, de Robert M. Pirsig

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 1, você deve ser capaz de:

- Definir os termos a seguir com suas próprias palavras:
  - Universo, sistema, vizinhanças e fronteira
  - Sistema aberto, sistema fechado e sistema isolado
  - Propriedade termodinâmica, propriedades extensivas e propriedades intensivas
  - Estado termodinâmico, funções de estado e do caminho
  - Processo termodinâmico; processos adiabático, isotérmico, isobárico e isocórico
  - Fase e equilíbrio de fases
  - Escalas macroscópica, microscópica e molecular
  - Equilíbrio e estado estacionário

  No final, você precisa ser capaz de aplicar esses conceitos para formular e resolver problemas de engenharia.
- Relacionar as propriedades termodinâmicas mensuráveis da temperatura e da pressão ao comportamento molecular. Descrever tanto o equilíbrio de fases quanto o equilíbrio químico, em termos de processos moleculares dinâmicos.
- Aplicar o postulado de estado e a regra das fases para determinar as propriedades independentes, apropriadas para caracterizar o estado de um sistema que contém uma espécie pura.
- Dadas duas propriedades, identificar as fases presentes em um diagrama de fase *PT* ou *Pu*, inclusive sólido, líquido sub-resfriado, líquido saturado, vapor saturado, vapor superaquecido e regiões bifásicas. Identificar o ponto crítico e o ponto triplo. Descrever a diferença entre pressão de saturação e pressão de vapor.

- Usar as tabelas de vapor para identificar a fase de uma substância e encontrar o valor das propriedades termodinâmicas desejadas com duas propriedades independentes especificadas, usando interpolação linear se necessário.
- Usar o modelo de gás ideal para calcular uma propriedade mensurável desconhecida de posse dos valores de outras propriedades mensuráveis.

1.1 TERMODINÂMICA

A ciência muda nossa percepção do mundo e contribui para uma compreensão de nosso lugar nele. A engenharia pode ser considerada como uma atividade profissional que aplica a ciência, de forma criativa, para o desenvolvimento de processos e produtos que beneficiam a humanidade. A termodinâmica, talvez mais que qualquer outro assunto, entrelaça esses dois elementos, o que torna seu exercício recompensador, tanto do ponto de vista prático quanto do ponto de vista da beleza do seu formalismo. A termodinâmica personifica a ciência da engenharia em sua forma mais pura. Como o próprio nome sugere, a termodinâmica tratava, originalmente, da conversão de calor em movimento. Foi desenvolvida no século XIX para aumentar a eficiência das máquinas, em especial das máquinas nas quais o calor gerado pela combustão do carvão era convertido em trabalho útil. Com esse objetivo, foram postuladas as duas primeiras leis da termodinâmica. Porém, generalizando essas leis através da lógica e da matemática, a termodinâmica evoluiu para uma ciência da engenharia muito mais abrangente do que isto. Além do cálculo de efeitos térmicos e dos cálculos de potência, a termodinâmica pode ter muitas outras aplicações. Por exemplo, aprenderemos que a termodinâmica forma a estrutura através da qual um conjunto de dados coletados, relativamente limitado, pode ser usado eficazmente em uma enorme variedade de cálculos. Aprenderemos que é possível determinar certas propriedades úteis da matéria a partir da medida de outras propriedades e, também, prever as mudanças físicas (de fase) e as reações químicas de um dado conjunto de componentes químicos. Um tributo à grande aplicabilidade dos tópicos estudados em termodinâmica reside nos muitos campos do conhecimento que consideram a termodinâmica parte do seu núcleo de conhecimentos básicos. Tais disciplinas incluem a biologia, a química, a física, a geologia, a oceanografia, a ciência dos materiais e, naturalmente, a engenharia.

A termodinâmica é uma teoria completa, logicamente consistente, fundamentada em alguns postulados básicos denominados **leis**. Uma lei, em essência, resume uma quantidade enorme de fatos experimentais e de conhecimento em uma afirmação de caráter geral. Nós testamos nosso conhecimento através de experimentos e usamos as leis para estender o nosso conhecimento e fazer predições. As leis da termodinâmica estão baseadas em observações da natureza e são admitidas como verdades com base na nossa experiência cotidiana. A partir dessas leis, podemos desenvolver toda a termodinâmica usando o formalismo rigoroso da matemática. A termodinâmica é uma teoria completa no sentido de que não precisamos de conhecimentos, além da termodinâmica propriamente dita, para desenvolver a sua estrutura fundamental. Por um lado, em virtude da sua generalidade, os princípios da termodinâmica constituem uma estrutura poderosa para resolver uma miríade de problemas reais de engenharia. Porém, também é importante perceber as suas limitações. A termodinâmica de equilíbrio *nada* pode dizer sobre os mecanismos ou as velocidades dos processos físicos ou químicos. Assim, enquanto o projeto final de um processo químico requer o estudo da cinética das reações químicas e das velocidades de transporte, a termodinâmica define a força motriz para o processo e nos proporciona uma ferramenta fundamental na análise e no projeto de engenharia.

Vamos realizar o estudo da termodinâmica do ponto de vista conceitual, bem como do ponto de vista aplicado. A perspectiva conceitual nos permite construir uma fundamentação intuitiva ampla que nos fornece a habilidade para tratar a grande variedade de tópicos que a termodinâmica engloba. O enfoque aplicado mostra como usar efetivamente esses conceitos para resolver problemas de interesse prático e, assim, também aumenta nossa compreensão conceitual. Pretende-se, sinergisticamente, que a mistura dessas duas abordagens pro-

porcione uma *compreensão profunda* da termodinâmica.[1] Para demonstrar compreensão profunda, você precisará fazer mais do que "regurgitar" fatos isolados e encontrar a equação certa para "substituir e calcular". Em vez disso, você precisará procurar conexões e padrões no assunto estudado, entender o significado físico das equações que você usar, e aplicar criativamente os princípios fundamentais que foram vistos a problemas inteiramente novos. Na verdade, é através dessa aprendizagem profunda que você será capaz de utilizar a informação sintetizada que você aprende em sala de aula, e de forma útil e criativa aplicá-la a problemas novos na fábrica, ou no laboratório, como engenheiro químico.

▶ 1.2 CONCEITOS PRELIMINARES — A LINGUAGEM DA TERMODINÂMICA

Em engenharia e nas ciências tentamos ser precisos com a linguagem utilizada. Essa exatidão nos permite expressar os conceitos de forma quantitativa, através de equações matemáticas.[2] Sendo assim, é possível utilizar o formalismo matemático para obter equações que posteriormente serão utilizadas na resolução de problemas. Esta seção apresenta alguns conceitos e definições fundamentais que usaremos como alicerce para construir as leis da termodinâmica, e, posteriormente, quantificá-las através da matemática.

Em termodinâmica, o **universo** representa todo o espaço conhecido. Entretanto, não é muito conveniente considerar todo o universo cada vez que precisamos fazer um cálculo. Por isso, o universo é dividido na região de nosso interesse, o **sistema**, e no restante, as **vizinhanças**. O sistema é normalmente escolhido de forma que contenha a substância de interesse, mas não o aparato físico propriamente dito. O sistema pode ter volume fixo ou seu volume pode variar com o tempo. Analogamente, sua composição pode ser fixa ou a sua composição pode variar devido a um fluxo de massa, ou a uma reação química. O sistema está separado das vizinhanças pela sua **fronteira**. A fronteira pode ser real e física ou pode ser imaginária. Algumas vezes, uma escolha apropriada do sistema e da sua fronteira pode economizar muito trabalho computacional.

Em um sistema **aberto**, a massa e a energia podem fluir através da fronteira. Em um sistema **fechado**, não existe fluxo de massa através da sua fronteira. Chamamos um sistema de **isolado** se nem massa nem energia cruzam suas fronteiras. Alguns autores referem-se a um sistema aberto como um **volume de controle** e a sua fronteira como uma **superfície de controle**.

Por exemplo, digamos que queremos estudar a montagem pistão-cilindro da Figura 1.1. A escolha habitual do sistema, das vizinhanças e da fronteira estão assinaladas na figura. A fronteira é representada pela linha tracejada situada junto às paredes no interior do cilindro e abaixo do pistão. O sistema subentende o gás dentro da montagem pistão–cilindro, mas não o recipiente físico. As vizinhanças estão do outro lado da fronteira e compreendem o restante do universo. Analogamente, o sistema, as vizinhanças e a fronteira de um sistema aberto estão assinalados na Figura 1.2. Neste caso, os fluxos de entrada e saída, indicados por "e" e "s", respectivamente, permitem o fluxo de massa para dentro e para fora do sistema, através da sua fronteira.

A substância contida dentro de um sistema pode ser caracterizada por suas **propriedades**. Estas incluem as propriedades mensuráveis volume, pressão e temperatura. As propriedades do gás na Figura 1.1 estão indicadas como T_1, a sua temperatura; P_1, a sua pressão; e v_1, o seu volume molar. As propriedades do sistema aberto, descritas na Figura 1.2, também estão assinaladas, T_{sis} e P_{sis}. Neste caso, podemos caracterizar as propriedades do fluido nos fluxos de entrada e de saída tal como mostra a figura. Aqui $\dot{n}$ representa a taxa do fluxo molar para dentro e para fora do sistema. À medida que desenvolvermos e aplicarmos as leis da termodinâmica, serão definidas outras propriedades; a energia interna, a entalpia, a entropia e a energia de Gibbs são exemplos de propriedades termodinâmicas úteis.

---

[1]Para uma maior discussão sobre aprendizagem profunda *versus* aprendizagem superficial na educação em engenharia, veja Philip C. Wancat, "Engineering Education: Not Enough Education and Not Enough Engineering," 2nd International Conference on Teaching Science for Technology at the Tertiary Level, Estocolmo, Suécia, 14 de junho de 1997.

[2]Pode-se argumentar que a linguagem mais fundamental das ciências, e da engenharia, é a matemática.

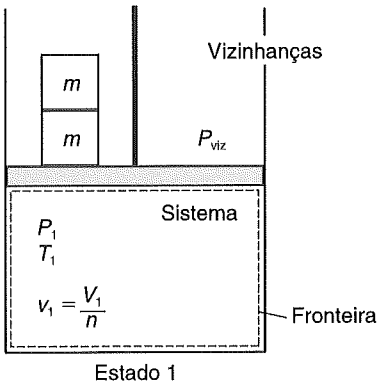


Figura 1.1 Representação esquemática de uma montagem pistão-cilindro. Estão assinalados o sistema, as vizinhanças e a fronteira.

As propriedades termodinâmicas podem ser **extensivas** ou **intensivas**. Propriedades extensivas dependem do tamanho do sistema, enquanto as propriedades intensivas não dependem. Em outras palavras, as propriedades extensivas são aditivas; as propriedades intensivas não são aditivas. Um modo fácil de testar se uma propriedade é intensiva ou extensiva é fazer a seguinte pergunta: "O valor desta propriedade vai mudar se eu dividir o sistema pela metade?" Se a resposta for "não", a propriedade é intensiva. Se a resposta for "sim", a propriedade é extensiva. Por exemplo, se dividimos pela metade o sistema descrito na Figura 1.1, a temperatura permanece a mesma em ambos os lados. Logo, como o valor da temperatura não muda, concluímos que a temperatura é intensiva. Muitas propriedades podem ser expressas em ambas as formas, extensiva e intensiva. Devemos ter cuidado com a nossa nomenclatura para distinguir entre as formas diferentes destas propriedades. Usaremos uma letra maiúscula para a forma extensiva de uma dada propriedade termodinâmica. Por exemplo, a forma extensiva do volume seria V em [m^3]. A forma intensiva será representada pela letra minúscula. Representamos o volume molar com a letra minúscula v [m^3/mol] e o volume específico por $\hat{v}$ [m^3/kg]. Por convenção, a pressão e a temperatura, que são sempre intensivas, são escritas como P e T.

O **estado** termodinâmico de um sistema é a condição em que o sistema se encontra em um determinado momento. O estado termodinâmico fixa os valores das propriedades intensivas de uma substância. Desse modo, dois sistemas constituídos pela mesma substância cujas propriedades intensivas têm valores idênticos estão no mesmo estado. O sistema mostrado na Figura 1.1 está no estado 1. Conseqüentemente, suas propriedades são representadas pelo índice inferior "1." Diz-se que um sistema sofre um processo quando ele vai de um estado termodinâmico para outro. A Figura 1.3 ilustra um processo que se inicia pela remoção de um bloco de massa m do pistão da Figura 1.1. O desequilíbrio de forças fará o gás se expandir e o pistão subir. À medida que o gás se expande, sua pressão diminui. O processo de expansão continuará até que um novo equilíbrio de forças seja estabelecido. Uma vez que o pistão pare de se movimentar, o sistema está em um novo estado, o estado 2. O estado 2 é definido pelas propriedades T_2, P_2 e v_2. O processo de expansão leva o sistema do estado 1

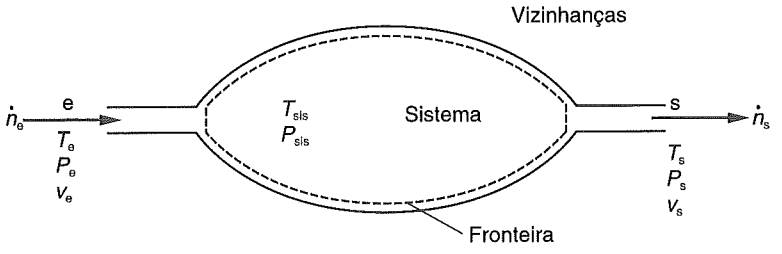


Figura 1.2 Representação esquemática de um sistema aberto em que ocorre fluxo de massa para dentro e para fora do mesmo. Estão assinalados o sistema, as vizinhanças e a fronteira.

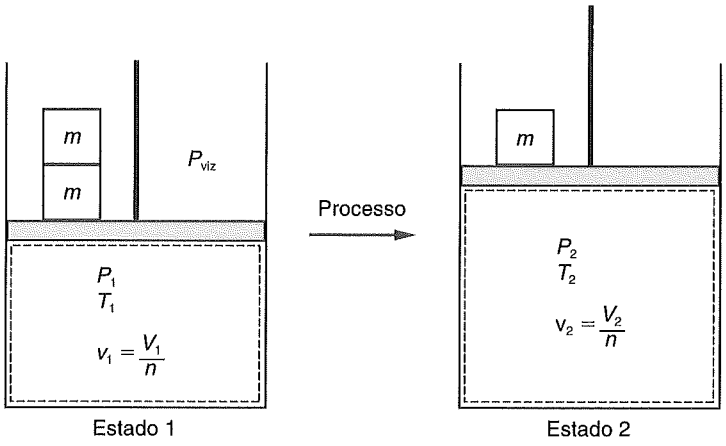


Figura 1.3 Representação esquemática de uma montagem pistão-cilindro que sofre um processo de expansão do estado 1 até o estado 2. Esse processo é iniciado pela remoção de um bloco de massa m.

para o estado 2. Como indica a linha pontilhada na Figura 1.3, escolhemos a fronteira do sistema de forma que ela se expanda juntamente com o pistão durante o processo. Assim, não há fluxo de massa através da fronteira e temos um sistema fechado. Alternativamente, poderíamos ter escolhido uma fronteira tal que o volume do sistema fosse constante. Nesse caso, a massa fluiria através da fronteira do sistema durante a expansão, tornando-o um sistema aberto. Em geral, a primeira escolha é mais conveniente para resolver problemas.

Analogamente, descreve-se um processo para o sistema aberto da Figura 1.2. Porém, devemos considerar esse processo de um modo ligeiramente diferente. Neste caso, o fluido entra no sistema em um determinado estado "e", com propriedades T_e, P_e e v_e. Sofre o processo no sistema e muda de estado. Assim, na saída encontra-se em um estado diferente com propriedades T_s, P_s e v_s. Durante um processo, pelo menos algumas das propriedades das substâncias que constituem o sistema mudam. Em um processo **adiabático**, não ocorre transferência de calor através da fronteira do sistema. Em um processo **isotérmico**, a temperatura do sistema permanece constante. De forma análoga, os processos **isobárico** e **isocórico** ocorrem a pressão e volume constantes, respectivamente.

Os valores das propriedades termodinâmicas não dependem do processo (i.e., do caminho) através do qual o sistema atingiu um dado estado; dependem *somente* do estado propriamente dito. Assim, a mudança de uma determinada propriedade entre os estados 1 e 2 será a mesma para *qualquer* processo que se inicie no estado 1 e termine no estado 2. Este aspecto das propriedades termodinâmicas é muito útil na resolução de problemas; ele será utilizado com freqüência. Podemos imaginar caminhos *hipotéticos* entre os estados termodinâmicos, de modo que, usando os dados disponíveis, podemos simplificar os cálculos envolvidos. Assim, podemos escolher o seguinte caminho hipotético para calcular a mudança em qualquer propriedade para o processo ilustrado na Figura 1.3: inicialmente, consideramos uma expansão isotérmica de P_1, T_1 para P_2, T_1. Em seguida, executamos um resfriamento isobárico de P_2, T_1 para P_2, T_2. O caminho hipotético nos leva ao mesmo estado que o processo real — portanto, todas as propriedades têm que ser idênticas. Uma vez que só dependem do estado termodinâmico, as propriedades são freqüentemente denominadas **funções de estado**. Por outro lado, existem outras grandezas de interesse, como calor e trabalho, que dependem do caminho. Estas são chamadas **funções do caminho**. Ao calcular valores para essas grandezas, temos que considerar o caminho realmente percorrido pelo sistema durante o processo.

Uma determinada **fase** da matéria é caracterizada por uma estrutura física e composição química uniformes. A fase pode ser sólida, líquida ou gasosa. As ligações entre os átomos em um sólido mantêm uns átomos em posições específicas em relação aos outros. Entretanto, eles são livres para vibrar em torno dessas posições fixas. Um sólido é chamado cristalino se tiver uma ordem periódica de longo alcance. O arranjo espacial no qual os átomos estão ligados é chamado de estrutura da rede. Uma determinada substância pode ocorrer em várias formas cristalinas com estruturas de redes diferentes. Cada estrutura cristalina distinta representa uma fase diferente, uma vez que a estrutura física é diferente. Por exemplo, o car-

bono sólido pode existir na fase diamante ou na fase grafite. Um sólido sem ordem de longo alcance é chamado amorfo. Assim como em um sólido, moléculas em fase líquida estão muito próximas umas das outras devido a forças atrativas intermoleculares. Entretanto, as moléculas em um líquido não têm ligações específicas, direcionadas; na verdade, elas têm liberdade de movimento umas em relação às outras. Misturas líquidas multicomponentes podem formar fases distintas, quando a composição dos componentes químicos diferirem para regiões diferentes da mistura. Por exemplo, mesmo que óleo e água coexistam como líquidos, eles são considerados fases líquidas distintas, uma vez que suas composições são diferentes. Da mesma forma, sólidos de composição diferente podem coexistir como fases distintas. Moléculas em um gás mostram interações intermoleculares relativamente fracas. Elas se movem de modo a ocupar todo o volume do recipiente que as contém. Esse movimento é aleatório uma vez que as moléculas mudam continuamente de direção à medida que colidem umas com as outras, e com as superfícies do recipiente.

Mais de uma fase em equilíbrio pode coexistir em um dado sistema. Quando esse fenômeno ocorrer, as fases estarão separadas umas das outras por uma **fronteira de fase**. Um dos tópicos principais na termodinâmica química, o **equilíbrio de fases**, é usado para determinar a composição química das diferentes fases que coexistem, para uma dada mistura, em condições específicas de temperatura e pressão.

Neste livro, vamos utilizar três escalas de volume: a macroscópica, a microscópica e a molecular. A escala **macroscópica** é a maior delas; representa os sistemas macroscópicos que observamos na vida cotidiana. Vamos considerar, freqüentemente, que todo o sistema macroscópico está em um estado termodinâmico uniforme. Neste caso, suas propriedades (por exemplo, T, P, v) são uniformes ao longo de todo o sistema. A escala **microscópica** corresponde a um elemento de volume **diferencial** que é tão pequeno que não pode ser visto a olho nu; porém, cada elemento de volume contém um número suficientemente grande de moléculas para ser considerado como tendo uma distribuição contínua de matéria, denominada *continuum*. Desse modo, um elemento de volume microscópico deve ser suficientemente grande para que a temperatura, a pressão e o volume molar tenham significado físico. Os balanços microscópicos são realizados nos elementos diferenciais, que podem então ser integrados para descrever o comportamento de um sistema de dimensões macroscópicas. Usamos freqüentemente balanços microscópicos quando as propriedades mudam ao longo do sistema ou com o tempo. A escala **molecular**[3] é a que corresponde aos átomos e moléculas individuais. Neste nível, o *continuum* desaparece e a matéria pode ser vista como um agregado de elementos discretos. Não podemos descrever uma única molécula em termos de temperatura, pressão ou volume molar. No sentido exato, a palavra *molécula* está fora do contexto da termodinâmica clássica. Na verdade, todos os conceitos desenvolvidos neste livro podem ser desenvolvidos unicamente com base nas observações de fenômenos macroscópicos. Esse desenvolvimento não requer qualquer conhecimento da natureza molecular do mundo em que vivemos. Porém, por sermos engenheiros químicos podemos tirar proveito de nossa intuição química. Conceitos moleculares explicam qualitativamente tanto as tendências quanto os valores dos dados experimentais. Desse modo, fornecem um meio para a compreensão de muitos dos fenômenos encontrados na termodinâmica clássica. Por conseguinte, recorreremos freqüentemente à química molecular para explicar fenômenos termodinâmicos.[4] O objetivo é dar um alicerce intuitivo para os conceitos que serão aprendidos.

Nesta etapa do seu curso, provavelmente você já está acostumado a trabalhar com unidades. A maioria dos textos científicos, e de engenharia, tem uma seção preliminar sobre este tópico. Neste livro, usaremos principalmente o Sistema Internacional (Système International), ou **unidades SI**. O sistema de unidades SI usa as dimensões *primárias* m, s, kg, mol e K. Detalhes sobre diferentes sistemas de unidades são apresentados no Apêndice D. Um dos modos mais fáceis de se verificar se uma equação está errada é que as unidades em um lado

[3]Alguns campos da ciência, como a mecânica estatística, usam o termo *microscópico* para o que denominamos *molecular*.

[4]Embora este objetivo seja freqüentemente alcançado, formalmente e quantitativamente, através da mecânica estatística e da mecânica quântica, optaremos por um enfoque mais qualitativo e descritivo, típicos de uma aula de química.

não são iguais às unidades no outro lado. Em geral os erros mais comuns na resolução de problemas resultam de inconsistências dimensionais. Conclusão: preste muita atenção às unidades! Tente não escrever um número sem as unidades associadas. Você deve saber fazer conversões entre os sistemas de unidades. O modo mais fácil é colocar todas as variáveis no mesmo sistema de unidades antes de resolver um problema.

Em quantas unidades diferentes você pode pensar para o comprimento? Para a pressão? Para a energia?

▶ 1.3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS MENSURÁVEIS

Vimos que, quando especificamos os valores da(s) propriedade(s) da(s) substância(s) em um sistema, definimos o estado termodinâmico do mesmo. São justamente as **propriedades termodinâmicas mensuráveis** que nos possibilitam caracterizar o estado específico de um sistema. Propriedades termodinâmicas mensuráveis são aquelas obtidas diretamente no laboratório. Estas incluem volume, temperatura e pressão.

Volume (Extensivo ou Intensivo)

O volume está relacionado com o tamanho do sistema. Para uma geometria retangular, o volume pode ser obtido multiplicando-se as medidas do comprimento, da largura e da altura. Este procedimento nos dá a forma extensiva do volume, V, em unidades de [m^3] ou [gal]. Compramos volumes de leite e gasolina utilizando esse tipo de unidades. O volume também pode ser descrito como uma propriedade intensiva, ou como volume molar, v [m^3/mol], ou como volume específico, $\hat{v}$ [m^3/kg]. O volume específico é o inverso da massa específica, ρ [kg/m^3]. Se uma substância está distribuída contínua e uniformemente ao longo do sistema, as formas intensivas de volume podem ser determinadas dividindo-se o volume extensivo pelo número total de moles ou pela massa total, respectivamente. Desse modo,

$$v = \frac{V}{n} \tag{1.1}$$

e

$$\hat{v} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \tag{1.2}$$

Se a quantidade de substância variar ao longo do sistema, ainda podemos definir um volume de controle microscópico molar ou específico. Porém, seu valor mudará com a posição. Nesse caso, o volume molar de qualquer elemento microscópico pode ser definido como:

$$v = \lim_{V \to V'} \left(\frac{V}{n} \right) \tag{1.3}$$

sendo V' o menor volume em que podemos assegurar a validade do enfoque do contínuo e n o número de moles.

Temperatura (Intensiva)

A temperatura, T, pode ser definida de maneira não muito formal como o *grau de aquecimento* de um dado sistema. Sem dúvida, você tem um bom sentimento intuitivo do que a temperatura representa. No verão, quando a temperatura alcança 32°C, é mais quente do que no inverno, quando a temperatura encontra-se a 12°C. Evidentemente, se você assar batatas em um forno a 200°C elas cozinharão mais rapidamente do que a 150°C, porque o forno estará *mais quente*. Em geral, dizer que o objeto A está *mais quente* que o objeto B é dizer $T_A > T_B$. Neste caso, A transferirá energia espontaneamente em forma de calor[5] para

[5]No Capítulo 2, faremos uma definição mais rigorosa de calor.

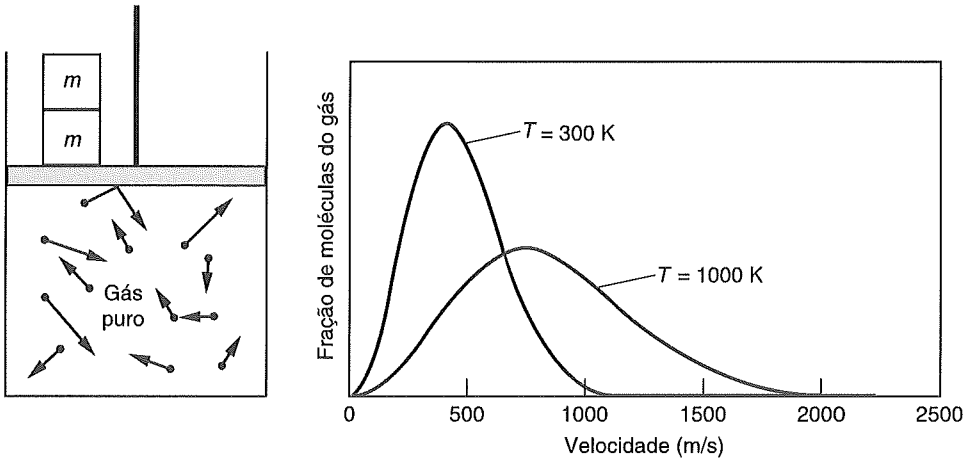


Figura 1.4 Representação esquemática das diferentes velocidades que as moléculas têm na fase gasosa. O lado esquerdo da figura mostra as moléculas se deslocando através do sistema. O lado direito ilustra a distribuição de Maxwell-Boltzmann das moléculas de O_2 a 300 K e a 1000 K.

B. Do mesmo modo, se B está *mais quente* do que A, $T_A < T_B$, e a energia será transferida espontaneamente de B para A. Quando não há tendência à transferência de energia em forma de calor em qualquer direção, A e B têm que ter o mesmo grau de aquecimento e $T_A = T_B$.[6] Uma conseqüência lógica desse conceito é que, se dois corpos tiverem o mesmo grau de aquecimento que um terceiro corpo, eles têm que estar à mesma temperatura. Este princípio forma a base para a termometria, na qual uma escolha criteriosa do terceiro corpo nos permite fazer medidas de temperatura. Então, qualquer substância com uma propriedade mensurável que varie com a temperatura pode servir de termômetro. Um exemplo bastante comum é o termômetro de vidro contendo mercúrio. A mudança de volume do mercúrio está correlacionada com a temperatura. Para medidas mais precisas, pode ser usada a pressão exercida por um gás ou o potencial elétrico de junção entre dois metais diferentes.

No nível molecular, a temperatura é proporcional à energia *cinética* média dos átomos (ou moléculas) do sistema. Toda matéria contém átomos que estão em movimento.[7] Espécies na fase gasosa, por exemplo, movem-se caoticamente pelo espaço a velocidades finitas. (O que aconteceria ao ar em um ambiente fechado se suas moléculas não estivessem se movendo?) Elas também podem vibrar e girar. A Figura 1.4 ilustra as diferentes velocidades das moléculas. A montagem pistão–cilindro descrita esquematicamente à esquerda da figura exibe as velocidades de um conjunto de moléculas. Cada seta representa um vetor velocidade, sendo o tamanho da seta proporcional à velocidade de uma determinada molécula. As velocidades apresentam uma ampla faixa de magnitude e direção. Além disso, por causa de colisões elásticas que possam ocorrer, as moléculas constantemente redistribuem as suas velocidades. Em uma colisão elástica, a energia cinética total dos átomos envolvidos na colisão é conservada. Por outro lado, uma determinada molécula mudará sua velocidade; quando uma molécula aumenta a sua velocidade devido a uma colisão, a outra molécula envolvida na colisão tem sua velocidade reduzida.

Uma vez que, à temperatura e à pressão ambientes, as moléculas em um gás se movem a grandes velocidades, elas colidem umas com as outras bilhões de vezes por segundo. Uma molécula freqüentemente aumenta e reduz a sua velocidade quando sofre colisões elásticas. Entretanto, dentro de um curto período de tempo a *distribuição* de velocidades de *todas* as moléculas em um determinado sistema torna-se constante e bem definida. Essa distribuição é chamada de distribuição de Maxwell-Boltzmann e pode ser obtida através da teoria cinética dos gases. O lado direito da Figura 1.4 mostra a distribuição de Maxwell-Boltzmann para o O_2 a 300 K e a 1000 K. O eixo y mostra a fração de moléculas de O_2 a uma certa velocidade,

[6]Esta relação para a temperatura é freqüentemente chamada de "lei zero da termodinâmica". Porém, adotaremos a abordagem de Rudolph Clausius e apresentaremos a termodinâmica em termos de duas leis fundamentais da natureza, que são a primeira e a segunda leis da termodinâmica.

[7]Exceto no caso ideal de um sólido perfeito à temperatura do zero absoluto.

representada no eixo x. A uma dada condição de temperatura, a fração de moléculas a uma determinada velocidade não muda.[8] Na verdade, a temperatura de um gás só é definida rigorosamente para um agregado de moléculas de gás que têm essa distribuição característica. Semelhantemente, para que um elemento de volume microscópico seja considerado um *continuum*, ele tem que ter um número suficientemente grande de moléculas para que o gás se aproxime dessa distribuição. A temperaturas mais altas, a distribuição de velocidades se desloca para velocidades mais elevadas e apresenta-se mais achatada. A teoria cinética dos gases mostra que a temperatura é proporcional à energia cinética translacional média das moléculas, $\overline{e_K^{\text{molecular}}}$, que está relacionada com a velocidade quadrática média das moléculas:

$$T \approx \frac{1}{2} m \overline{\vec{V}^2} = \overline{e_K^{\text{molecular}}} \tag{1.4}$$

sendo m a massa de uma molécula e $\overline{\vec{V}^2}$ a velocidade média quadrática. $\overline{e_K^{\text{molecular}}}$ representa a energia cinética média do movimento translacional do "centro-de-massa" das moléculas. Moléculas diatômicas e poliatômicas também apresentam energia vibracional e rotacional. Quanto maior for a temperatura, mais rápido será o movimento dos átomos e maior a energia cinética média. A temperatura é independente da natureza da substância que constitui o sistema. Assim, quando tivermos dois gases diferentes à mesma temperatura, as energias cinéticas médias das moléculas de cada gás são iguais.

Este princípio pode ser estendido e aplicado às fases líquida e sólida. A temperatura nas fases condensadas também é uma medida da energia cinética média das moléculas. Para as moléculas permanecerem na fase líquida ou sólida, no entanto, a energia potencial de atração entre as moléculas tem que ser maior que as suas energias cinéticas. Assim, as substâncias se condensam e se solidificam a baixas temperaturas quando a energia cinética das moléculas é menor e a energia potencial de atração é dominante.

Como você já sabe, se deixarmos dois corpos sólidos com temperaturas iniciais diferentes em contato um com o outro, e esperarmos tempo suficiente, as suas temperaturas ficarão iguais. Como podemos entender esse fenômeno no contexto da energia cinética atômica média? No caso dos sólidos, o modo principal da energia cinética molecular está em forma de vibrações. Os átomos do corpo quente estão vibrando com mais energia cinética e, portanto, movendo-se mais rapidamente que os átomos do corpo frio. Na interface, os átomos mais rápidos que vibram no corpo quente transferem mais energia para o corpo frio do que os átomos que se movem mais lentamente no corpo frio transferem para o corpo quente. Assim, com o tempo, o corpo frio ganha energia cinética atômica (vibra mais intensamente) e o corpo quente perde energia cinética atômica. Esta transferência de energia ocorre até que suas energias cinéticas atômicas médias tornem-se iguais. Nesse momento, as suas temperaturas são iguais e eles transferem a mesma quantidade de energia um para o outro, de modo que as suas temperaturas não sofrem mais qualquer alteração adicional. Este caso ilustra que a temperatura e a energia cinética molecular estão intimamente relacionadas. Aprenderemos mais sobre essas formas moleculares de energia quando discutirmos a conservação de energia no Capítulo 2.

Para assinalar valores quantitativos para a temperatura, precisamos definir uma **escala de temperatura.** Cada unidade da escala é chamada **grau** (°). Uma vez que a temperatura é linearmente proporcional à energia cinética média dos átomos e moléculas do sistema, necessitamos somente especificar a constante de proporcionalidade para definir uma escala de temperatura. Por convenção, escolhemos $(3/2)k$, sendo k a constante de Boltzmann. Assim, podemos definir T em um determinado sistema de unidades escrevendo.[9]

---

[8]As escalas macroscópica e molecular apresentam uma justaposição interessante. A uma temperatura bem definida, há uma distribuição única de velocidades moleculares. Assim, dizemos que temos somente um macroestado possível. Porém, se monitorarmos o movimento individual de cada molécula, percebemos que há muitos modos de organizá-las dentro desse macroestado; ou seja, uma determinada molécula pode ter muitas velocidades possíveis. No Capítulo 3, veremos que a entropia é uma medida do número de configurações moleculares diferentes que um determinado macroestado pode apresentar.

[9]De fato, no limite de temperaturas muito baixas, os efeitos quânticos podem tornar-se mensuráveis para alguns gases e a Equação (1.5) não é mais válida. Porém, para os nossos propósitos, esses efeitos podem ser desprezados.

$$\overline{e_K^{\text{molecular}}} \equiv (3/2)kT \tag{1.5}$$

Uma vez que a temperatura é definida como a energia cinética média *por molécula*, ela é independente do tamanho do sistema. Logo, a temperatura sempre é intensiva. A escala resultante da Equação (1.5) define a **escala de temperatura absoluta** na qual a temperatura é zero quando não houver nenhuma energia cinética molecular. Em unidades SI, usa-se Kelvin [K] como a escala de temperatura e $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ [J/(molécula K)]. A escala de temperatura em unidades inglesas é graus Rankine [°R]. A conversão entre o SI e o sistema inglês pode ser obtida observando-se que a escala em unidades inglesas é 9/5 vezes maior que no sistema SI. Logo,

$$T[°\text{R}] = (9/5)T\,[\text{K}] \tag{1.6}$$

Nenhuma substância pode ter uma temperatura abaixo de zero em uma escala de temperatura absoluta, uma vez que esse é o ponto em que não há movimento molecular. Porém, o *zero absoluto*, como é chamado, corresponde a uma temperatura extremamente fria. De modo geral, é mais conveniente definir uma escala de temperatura próxima das temperaturas observadas mais comumente na natureza. A escala de temperatura Celsius [°C] usa a mesma escala por grau que a escala Kelvin; porém, o ponto de congelamento da água pura é 0°C e o ponto de ebulição da água pura é 100°C. Ela está deslocada em relação à escala Kelvin de 273,15, ou seja,

$$T[\text{K}] = T\,[°\text{C}] + 273{,}15 \tag{1.7}$$

Neste caso, a temperatura em que não existe nenhum movimento molecular (o zero absoluto) ocorre a −273,15°C. Analogamente, a escala Fahrenheit [°F] usa a mesma escala por grau que a escala Rankine, mas o ponto de congelamento da água pura é 32°F e o ponto de ebulição da água pura é 212°F. Assim,

$$T[°\text{R}] = T\,[°\text{F}] + 459{,}67 \tag{1.8}$$

O zero absoluto ocorre então em −459,67°F. Verifica-se de imediato que a conversão entre as escalas Celsius e Fahrenheit é dada pela equação

$$T[°\text{F}] = (9/5)T[°\text{C}] + 32 \tag{1.9}$$

Finalmente, deve-se observar que a medida da temperatura é na verdade feita de forma indireta, mas como temos uma percepção tão clara de T, nós a classificamos como um parâmetro mensurável.

Pressão (Intensiva)

Pressão é a força normal, por unidade de área, exercida por uma substância na sua fronteira. A fronteira pode ser a fronteira física que define o sistema. Se a pressão variar espacialmente, também podemos considerar uma fronteira hipotética que é colocada dentro do sistema. Consideremos novamente a montagem pistão–cilindro. Como ilustra a Figura 1.5, a pressão do gás sobre o pistão, na montagem pistão–cilindro, pode ser calculada em termos da força exercida pelas moléculas quando colidem e são refletidas pelo pistão. Vamos considerar as colisões moleculares com o pistão como sendo elásticas. De acordo com a segunda lei de Newton, a variação temporal do momento é igual à força. A velocidade de cada molécula na direção z, $\vec{V}_z$, muda de sinal como resultado da colisão com o pistão, como ilustra a Figura 1.5. Assim, a variação de momento para uma molécula de massa m que atinge o pistão é dada por

$$\left\{\frac{\text{variação do momento}}{\text{molécula que atinge o pistão}}\right\} = m\vec{V}_z - (-m\vec{V}_z) = 2m\vec{V}_z \tag{1.10}$$

Esta variação de momento deve ser absorvida pelo pistão. A pressão total que o gás exerce sobre a face do pistão é resultado da soma da variação de momento segundo a direção z de todos os N átomos (ou moléculas), que atingem o pistão, dividido pela área, A:

$$P = \frac{1}{A}\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\mathrm{d}(m\vec{V}_z)}{\mathrm{d}t}\right]_i \tag{1.11}$$

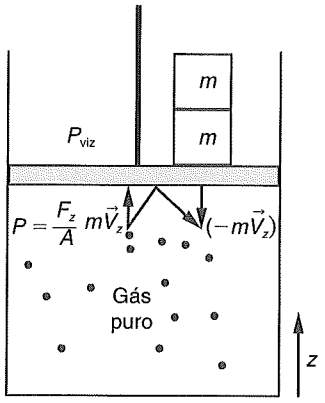


Figura 1.5 Representação esquemática de como as moléculas de um gás exercem pressão sobre o pistão por meio da transferência de momento na direção z, em uma montagem pistão–cilindro, com o pistão em repouso.

Em outras palavras, a pressão é igual à variação de momento por segundo por área que as moléculas que atingem o pistão transferem para o mesmo. O grande número de moléculas em um sistema macroscópico faz efetivamente com que a força exercida ao longo do pistão seja constante. Podemos examinar de que maneira certos processos afetam a pressão de um gás por meio da análise da Equação (1.11). Quando aumentamos o número de moléculas, N, no sistema, mais moléculas atingirão a superfície do pistão por unidade de tempo e a pressão aumentará. Igualmente, se aumentarmos a velocidade das moléculas, $\vec{V}_z$, através de um aumento na temperatura, a pressão também aumentará. Se o pistão está em repouso, um balanço de forças mostra que a pressão do gás tem que ser idêntica à força por unidade de área exercida no outro lado do pistão pelas vizinhanças; ou seja, $P = P_{viz}$, sendo que o índice inferior "viz" se refere às vizinhanças. Por outro lado, se a pressão das vizinhanças for maior que a do sistema, as forças não se compensam e o pistão se moverá para baixo em um processo de compressão. A pressão sobre o pistão aumentará novamente até que as forças se equilibrem novamente e a compressão cesse. Há outro efeito que também temos que considerar durante a compressão. Os átomos ganharão velocidade adicional a partir da transferência de momento com o pistão em movimento. De certo modo, o pistão "baterá" nas moléculas como um bastão em uma bola de beisebol. O momento adicional transferido para as moléculas fará com que o componente z da velocidade das moléculas que se afastam do pistão seja maior que a velocidade das moléculas que se dirigem para o pistão. Portanto, o processo de compressão provoca o aumento da energia cinética média das moléculas no sistema e, por conseguinte, T aumentará. Argumento semelhante pode ser adotado para explicar a queda de temperatura durante a expansão. Discutiremos em mais detalhes esses efeitos nos processos de compressão e de expansão no Capítulo 2, ao estudarmos o trabalho.

Podemos pensar na força como a versão extensiva da pressão. Se dobrarmos a área do pistão na Figura 1.5, dobramos a força. Por outro lado, a pressão é intensiva e não se modifica. Neste livro, em geral vamos nos referir a pressão e raramente a força, uma vez que a pressão pode ser estendida desde o sistema até seus elementos de volume microscópicos. A unidade SI de pressão é o Pa. Este tem as seguintes formas dimensionais equivalentes:

$$1[\text{Pa}] = 1[\text{kg/ms}^2] = 1[\text{N/m}^2] = 1[\text{J/m}^3] \tag{1.12}$$

Uma vez que a pressão representa a força por área, a unidade [N/m²] é imediata; porém, no contexto dos balanços de energia que faremos neste livro, a unidade [J/m³] é freqüentemente mais útil.

1.4 EQUILÍBRIO

Uma grande parte da termodinâmica é voltada para previsão do estado que os sistemas alcançarão no equilíbrio. O termo **equilíbrio** se refere a uma condição na qual o estado não muda com tempo nem apresenta tendência a uma mudança espontânea. No equilíbrio, não há *força motriz* resultante que implique uma mudança. Em outras palavras, todas as *forças*

motrizes que se opõem estão equilibradas. Usamos *força motriz* como uma expressão genérica que representa algum tipo de influência para um sistema mudar. Se o estado de equilíbrio é **estável**, o sistema retornará a esse estado quando ocorrer uma pequena perturbação. Um sistema no qual massa seja adicionada ou removida não pode estar em equilíbrio, uma vez que tem que existir uma força motriz resultante para mover as espécies pelo sistema. Logo, o equilíbrio só pode ocorrer em um sistema *fechado*. Em geral, qualquer sistema sujeito a fluxos resultantes não pode estar em equilíbrio.

Pode-se distinguir entre um sistema em estado de equilíbrio e um processo em estado estacionário. Se o estado de um sistema *aberto* não muda quando este sofre um processo, diz-se que ele está em **estado estacionário**; porém, ele não está em equilíbrio uma vez que deve existir uma força motriz resultante que possibilite a entrada e a saída de massa do sistema. Por exemplo, considere o sistema aberto mostrado na Figura 1.2. No estado estacionário, o estado termodinâmico do próprio sistema permanece constante —, ou seja, T_{sis}, P_{sis} — e suas outras propriedades não mudam com o tempo. Todavia, as propriedades do sistema podem variar espacialmente. Por outro lado, o fluido que entra no sistema sofre transformação e sai em um estado diferente; assim, quando o fluido entra no sistema suas propriedades (T_e, P_e, v_e etc.) têm valores diferentes de quando ele sai (T_s, P_s, v_s). Como o estado do fluido que escoa através do sistema muda, não podemos dizer que o sistema está em equilíbrio.

Se um sistema estiver em equilíbrio com suas vizinhanças, suas propriedades permanecerão constantes com o tempo. Por outro lado, um sistema que não está em equilíbrio mudará espontaneamente, evoluindo na direção do seu estado de equilíbrio. Se existir uma diferença de pressão entre o sistema e as vizinhanças, o sistema tenderá a se expandir ou se contrair até atingir o equilíbrio entre as pressões. Diz-se que um sistema está em **equilíbrio mecânico** quando não há diferença de pressão e, assim, essa tendência à mudança é eliminada. Portanto, para estar em equilíbrio mecânico,

$$P_{sis} = P_{viz} \tag{1.13}$$

sendo que o índice inferior "sis" se refere ao sistema e é às vezes omitido. Analogamente, se o sistema está mais quente (ou mais frio) que as vizinhanças, há uma força motriz térmica para mudança. A energia será transferida em forma de calor até que as temperaturas se igualem. O sistema está em **equilíbrio térmico** quando não há diferença de temperatura entre ele e as vizinhanças:

$$T_{sis} = T_{viz} \tag{1.14}$$

Um sistema está em **equilíbrio químico** quando não houver tendência para que os seus componentes mudem de fase ou reajam quimicamente. No Capítulo 6, desenvolveremos o critério análogo às Equações (1.13) e (1.14) para o equilíbrio químico. Para um sistema estar em equilíbrio termodinâmico, deve estar simultaneamente em equilíbrio mecânico, térmico e químico, de modo que não exista força motriz resultante para qualquer tipo de mudança.[10]

Podemos também nos referir ao equilíbrio entre fases diferentes ou entre espécies químicas diferentes dentro do sistema. Considera-se que um sistema está em **equilíbrio de fases** se ele tiver mais do que uma fase e nenhuma tendência a mudar. Por exemplo, um sistema bifásico líquido–vapor está em equilíbrio de fases quando não houver qualquer tendência para o líquido ferver ou o vapor se condensar. Para completar, também é necessário existir equilíbrio mecânico e equilíbrio térmico entre a fase líquida (l) e a fase vapor (v), ou seja,

$$P^l = P^v \tag{1.15}$$

e

$$T^l = T^v \tag{1.16}$$

Do mesmo modo, quando as fases líquida e sólida ou as fases vapor e sólida estiverem em equilíbrio, elas terão temperaturas iguais e pressões iguais. Deve-se destacar que P e T são

[10]Se efeitos tais como tensão superficial ou campos gravitacional, elétrico ou magnético forem importantes, o sistema está submetido a outras *forças motrizes* que também têm que ser incluídas nos critérios de equilíbrio.

únicas entre as propriedades termodinâmicas, visto que ambas só existem na forma *intensiva* e são iguais em todas as diferentes fases que coexistem em equilíbrio. Outras propriedades termodinâmicas (como, por exemplo, o volume) podem ser escritas nas formas extensiva e intensiva, e a maioria dessas propriedades difere entre as duas fases que coexistem em equilíbrio. Um sistema no qual ocorrem reações químicas só está em **equilíbrio químico** quando as reações não apresentarem mais tendência a avançar. A segunda metade deste livro (Capítulos 6 a 9) trata exclusivamente do equilíbrio de fases e do equilíbrio químico.

O equilíbrio de fases pode ser interpretado como um processo dinâmico em nível molecular. Discutiremos esta perspectiva considerando um sistema que contém um componente puro em equilíbrio vapor–líquido, mas os princípios básicos podem ser aplicados aos equilíbrios de fases líquido–sólido, vapor–sólido, e até mesmo para o equilíbrio sólido–sólido. A uma determinada temperatura, uma espécie existe na fase líquida se a energia potencial de atração entre as moléculas for maior que a sua energia cinética. A temperatura é representativa da energia cinética molecular média das moléculas do sistema; entretanto, as moléculas apresentam uma distribuição de energia. Uma certa fração das moléculas terá energia cinética suficientemente alta para superar as forças atrativas que as mantêm na fase líquida. Assim, elas escaparão para a fase vapor. Se estiver em um recipiente fechado, o vapor formado exercerá pressão sobre as paredes do recipiente. O equilíbrio vapor–líquido depende de dois processos opostos que ocorrem na fronteira entre as fases delimitada pela superfície do líquido. As moléculas da fase líquida com energia cinética suficiente escapam para a fase vapor. Ao contrário, uma molécula da fase vapor pode atingir a superfície e ficar retida devido a forças atrativas com as moléculas na fase líquida. Esse processo é responsável pela condensação. Quando a pressão do vapor aumenta, mais moléculas atingem a superfície e se condensam. Quando as taxas de vaporização e de condensação se igualam, ambas as fases podem coexistir. Em nível molecular, temos um processo *dinâmico* no qual o número de moléculas que deixam a superfície é precisamente equilibrado pelo número de moléculas que chegam à superfície. Se seguíssemos uma única molécula, no entanto, veríamos que ela poderia ficar se movimentando de uma fase para outra entre a fase líquida e a fase vapor. Quando a temperatura é muito alta ou a pressão é muito baixa, todas as moléculas acabam por escapar para o vapor e só essa fase existirá no equilíbrio. Por outro lado, se a temperatura for muito baixa ou a pressão muito alta, só existirá a fase líquida. Para uma espécie pura, o processo dinâmico no qual a taxa de moléculas que se vaporizam se iguala à taxa à qual elas se condensam ocorre a uma única pressão, para uma dada temperatura, e é chamada **pressão de saturação**, P^{sat}. Quando a temperatura sobe, mais moléculas vão para a fase vapor e a pressão de saturação aumenta. Como a fração de moléculas com uma determinada energia cinética depende exponencialmente da temperatura,[11] a pressão de saturação aumenta exponencialmente com a temperatura. Podemos também considerar o balanço de energia nos processos de evaporação e de condensação. Uma molécula só deixa o líquido quando tiver energia cinética maior que a energia potencial de atração que a mantém no líquido; essa energia é muito maior que a energia cinética média de todas as moléculas no líquido. Assim, saem do líquido para a fase vapor, preferencialmente, as moléculas de maior energia. Por conseguinte, a energia cinética média das moléculas que permanecem em fase líquida ficará menor, e o líquido esfriará durante a evaporação. Reciprocamente, durante a condensação, a molécula condensada é estabilizada pela força atrativa entre ela e as demais moléculas do líquido, o que faz o líquido aquecer.

De modo análogo, o equilíbrio químico representa um processo dinâmico na escala molecular. Em termos macroscópicos, uma reação pode progredir na direção direta dos reagentes para produtos ou na direção inversa dos produtos para reagentes. Diz-se que uma dada reação está em "equilíbrio químico" quando não há reação resultante em qualquer direção. Porém, novamente há um processo dinâmico em uma escala molecular. Moléculas de reagentes reagirão para formar produtos à mesma velocidade à qual as moléculas de produto formam reagentes. Se seguíssemos uma molécula individual, esta poderia reagir. Porém, para cada molécula que reage na direção direta, outra molécula estará reagindo na direção inversa. Por outro lado, se um excesso de reagentes estiver presente, haverá uma reação

[11]Segundo a distribuição de Boltzmann.

macroscópica resultante na direção *direta*, uma vez que mais moléculas reagirão nessa direção do que na direção inversa. A reação ocorrerá até que o equilíbrio seja alcançado e não exista mais tendência a reagir em uma escala macroscópica. Por outro lado, se um excesso de produtos estiver presente, a reação macroscópica ocorrerá na direção *inversa* até que o mesmo estado de equilíbrio seja alcançado.

▶ 1.5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS INDEPENDENTES E DEPENDENTES

As propriedades termodinâmicas fornecem uma ferramenta poderosa para a caracterização dos sistemas e a execução de cálculos de engenharia. Tendo em vista que elas são independentes do caminho utilizado para o seu cálculo, o engenheiro inteligente freqüentemente usa dados disponíveis na literatura para caracterizar os processos ou os estados de equilíbrio de interesse. Ocorre que, uma vez conhecido o valor de um certo número de propriedades da substância no sistema, todas as outras propriedades estarão fixadas. Este princípio é conhecido como o postulado de estado. Vamos considerar uma substância pura (ou um sistema de composição constante); estenderemos nossa discussão a misturas no Capítulo 6. O **postulado de estado** estabelece que:

> *Se existe um* ***sistema*** *contendo uma substância pura, seu estado termodinâmico e, portanto, todas as suas propriedades termodinâmicas* ***intensivas*** *podem ser determinadas a partir de* ***duas*** *propriedades intensivas independentes.*

Chamamos as duas propriedades intensivas que selecionamos para fixar o estado de **variáveis independentes**. Todas as outras propriedades intensivas são então **variáveis dependentes**. Temos liberdade para decidir quais propriedades intensivas escolhemos como variáveis independentes, contanto que elas realmente sejam independentes uma da outra. Por exemplo, o volume molar, em [m^3/mol], de um componente puro na fase gasosa está completamente especificado uma vez conhecidas sua temperatura e sua pressão, ou seja,

$$v = v\,(T,\, P) \tag{1.17}$$

Escrevemos $v\,(T,P)$ para indicar uma função matemática geral que depende dos valores das variáveis independentes T e P. Por outro lado, se desejamos conhecer o valor de uma propriedade *extensiva* do sistema, temos também que especificar o tamanho do sistema. Assim, para fixar o valor de uma propriedade extensiva de uma substância pura, precisamos especificar três grandezas — as duas propriedades intensivas que fixam o estado e uma terceira propriedade para indicar o tamanho do sistema. Por exemplo, se desejamos conhecer o volume extensivo do gás, em [m^3], precisamos especificar adicionalmente, por exemplo, o número total de moles no sistema:

$$V = V(T,\, P,\, n) \tag{1.18}$$

O postulado de estado se refere a todo o sistema. Um conceito relacionado é usado para determinar o número de propriedades intensivas independentes necessárias para se determinarem as propriedades em uma determinada *fase*. Esse número é chamado de graus de liberdade, $\mathfrak{F}$. Como verificaremos mais adiante (veja o Exemplo 6.14), a **regra das fases de Gibbs** estabelece que $\mathfrak{F}$ é dado por:

$$\mathfrak{F} = m - \pi + 2 \tag{1.19}$$

sendo m o número de espécies químicas (componentes) no sistema e π é o número de fases. Para um sistema que contém uma substância pura, ou seja, um componente, a Equação (1.19) se reduz a:

$$\mathfrak{F} = 3 - \pi \tag{1.20}$$

O número de fases influencia quais propriedades são independentes. De acordo com o postulado de estado, a determinação de quais duas propriedades podemos escolher para determinar o estado do sistema depende do número de fases que estão presentes. Inicialmente, considere um sistema com apenas uma fase presente ($\pi = 1$). Nesse caso o postulado de estado e a regra das fases de Gibbs são equivalentes. A Equação (1.20) diz que são necessá-

rias duas propriedades independentes para se descrever a fase e, desse modo, o sistema. A especificação de duas propriedades intensivas quaisquer — tais como pressão, P, e temperatura, T — fixa todas as demais propriedades no sistema. Portanto, os valores de v, u, h, ... estão fixados e podemos, em princípio, determiná-los. Quaisquer duas propriedades intensivas podem ser escolhidas como variáveis independentes para se especificar o sistema quando houver somente uma fase presente. Por exemplo, se soubermos P e a energia interna u, o sistema está definido. Devemos estar aptos então a encontrar T e todas as outras propriedades termodinâmicas.

Nosso próximo objetivo é examinar como determinar o estado dos sistemas que têm mais de uma fase presente. Se temos uma substância pura com duas fases presentes, a regra das fases diz que precisamos de apenas uma propriedade em cada fase para fixar os valores de todas as outras propriedades para uma dada fase. Porém, as propriedades temperatura e pressão representam um caso especial, pois são iguais em ambas as fases. A maioria das outras propriedades é diferente em cada fase.[12] Assim, se conhecemos T ou P do sistema, fixamos as propriedades de ambas as fases. Para ilustrar este conceito, considere um sistema puro constituído por água em ebulição, no qual estão presentes as fases líquida e vapor. Neste livro, usamos **água** para indicar a espécie química H_2O em qualquer fase: sólida, líquida ou gasosa.[13] A regra das fases indica que, para a fase líquida da água, precisamos apenas de uma propriedade para determinar o estado do sistema. Se conhecemos a pressão do sistema, P, todas as outras propriedades (T, v_l, u_l,...) do líquido estão fixadas. O índice inferior "l" se refere à fase líquida. Ele é omitido em T, pois as temperaturas das fases líquida e de vapor são iguais. Por exemplo, para uma pressão de 1 atm, a temperatura é 100 [°C]. Também podemos determinar que o volume do líquido é $1{,}04 \times 10^{-3}$ [m³/kg], a sua energia interna é 418,94 [kJ/kg], e assim por diante. Sob pressão de 10 kPa, a água ferve a uma temperatura mais baixa (45,8 [°C]). De maneira análoga, suas outras propriedades têm valores diferentes. Uma pressão do sistema de 1 atm também fixa as outras propriedades da fase vapor. A temperatura permanece igual à do líquido, 100 [°C]; porém, os valores para o volume do vapor (1,63 [m³/kg]), para a energia interna (2506,5 [kJ/kg]) e para as demais propriedades são diferentes dos respectivos valores do líquido.

A pressão (e a temperatura) é a mesma em cada fase de um sistema bifásico; conseqüentemente, se conhecemos P (ou T), sabemos os valores de todas as propriedades intensivas nas duas fases. Porém, ainda não especificamos o estado do sistema. Para fazer isso, precisamos saber a quantidade de matéria em cada fase. Assim, uma segunda propriedade intensiva independente, que está relacionada com a fração mássica de cada fase, é necessária. A especificação de que um sistema de água em ebulição está a 1 atm não diz quanto líquido e quanto vapor estão presentes. Poderíamos ter todo o sistema como líquido com apenas uma bolha de vapor, ou todo o sistema como vapor com apenas uma gota de líquido, ou qualquer outra situação entre essas duas. Para fixar o estado do sistema, podemos especificar, por exemplo, a fração de água que é vapor. Essa quantidade é denominada qualidade, x:

$$x = \frac{n_v}{n_l + n_v} \tag{1.21}$$

sendo n_v e n_l o número de moles nas fases líquida e de vapor, respectivamente. Qualquer propriedade intensiva pode ser então encontrada multiplicando-se o seu valor em cada fase pela fração do sistema que a fase ocupa. Por exemplo, se conhecemos x, o volume molar de um sistema líquido–vapor pode ser calculado da seguinte maneira:

$$v = (1 - x)v_l + xv_v \tag{1.22}$$

Observe que o volume molar calculado pela Equação (1.22) não é representativo de qualquer fase, mas é uma média ponderada que identificamos como o valor para o sistema. Outras propriedades intensivas (por exemplo, u, s, h ...) podem ser encontradas de modo semelhante uma vez que a qualidade seja conhecida. Reciprocamente, se especificamos o volu-

[12]Estudaremos no Capítulo 6 que a energia de Gibbs, g, é outra propriedade que tem o mesmo valor para as diversas fases de um sistema que contém uma substância pura.

[13]Existem diferentes usos para a palavra *água*; alguns livros empregam o termo somente para a fase líquida.

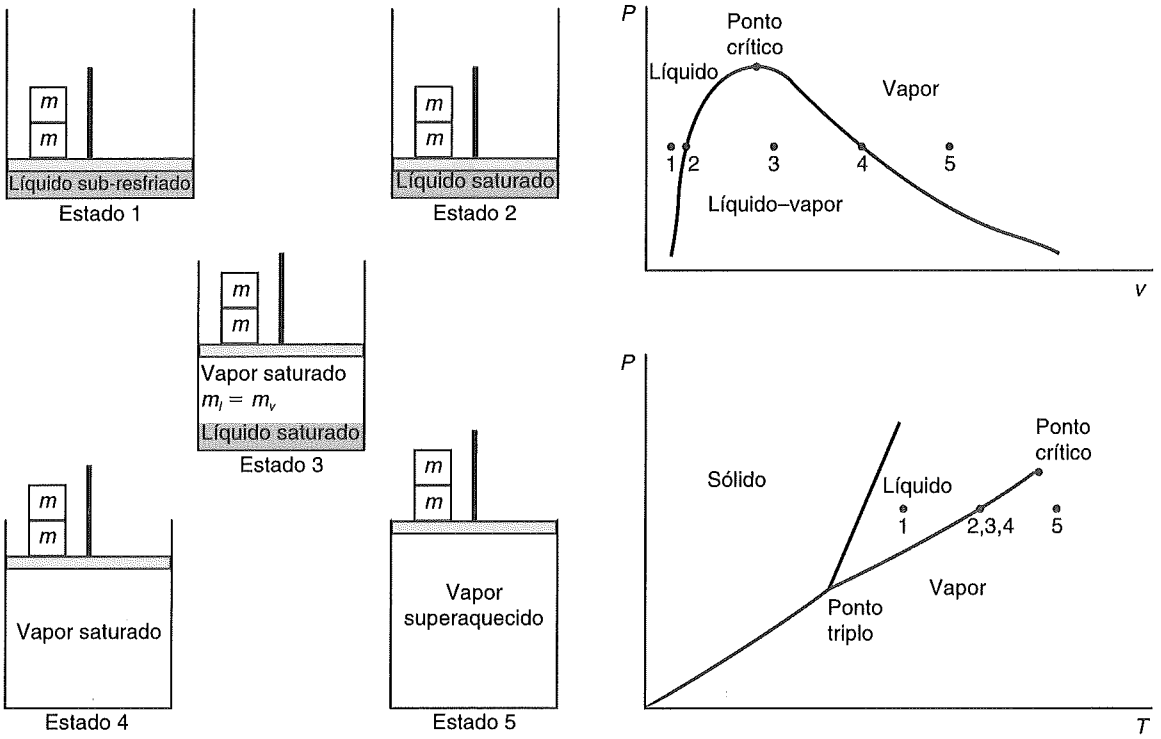


Figura 1.7 Cinco estados de uma substância pura e suas localizações nas projeções *Pv* e *PT*. Todos os estados estão à mesma pressão. O estado 1 é um líquido sub-resfriado; o estado 2, um líquido saturado; o estado 3, uma mistura líquido–vapor saturada; o estado 4, um vapor saturado; e, o estado 5, um vapor superaquecido. O volume de líquido está exagerado para maior clareza.

do está assinalado no diagrama *Pv* como estado 2, localizado à esquerda da região bifásica líquido–vapor. Uma vez que agora estamos em uma região bifásica, a temperatura não é mais independente. A uma determinada pressão, a temperatura à qual a substância pura ferve é conhecida como **temperatura de saturação**. A temperatura de saturação a qualquer pressão é dada pela curva no diagrama *PT* na qual o estado 2 está assinalado. A temperatura à qual uma substância ferve a 1 atm é chamada **ponto de ebulição normal**. O estado 3 representa o estado em que metade da massa no sistema vaporizou-se. Portanto, ele é identificado na projeção *Pv* como a meio caminho na região bifásica líquido–vapor. O volume molar representado pelo estado 3 não é característico de qualquer fase do sistema; é uma média do líquido e do vapor que usamos para caracterizar o volume molar do sistema. Na verdade, a fração de massa na fase líquida no estado 3 tem o mesmo volume molar que no estado 2. De forma análoga, o estado 4 é **vapor saturado**, o ponto em que qualquer energia que é removida causa a condensação de uma gota de líquido. Observe que os estados 2, 3 e 4 são representados por um único ponto no diagrama *PT*, uma vez que *P* e *T* não são independentes na região bifásica — o que ilustra o fato de que não podemos usar *P* e *T* para fixar o estado do sistema. Finalmente, o estado 5 é **vapor superaquecido**, que existe a uma temperatura mais alta que a do vapor saturado. O aumento do volume com a temperatura na fase vapor é muito mais pronunciado do que para a fase líquida. Como você representaria esse processo em um diagrama *Tv*?

A **pressão de saturação** é a pressão à qual uma substância *pura* ferve a uma determinada temperatura. Uma grandeza relacionada, a **pressão de vapor** de uma substância, é a sua contribuição para a pressão total em uma *mistura* a uma determinada temperatura. Como veremos, em uma mistura de gases ideais,[17] essa contribuição é igual à pressão parcial da substância. A Figura 1.8 traz uma representação esquemática de cada uma dessas grandezas. As duas montagens pistão–cilindro descritas na esquerda representam os casos para os quais a pressão de saturação está definida. Nesses sistemas, a substância pura *a* está em equilíbrio vapor–líquido às temperaturas

[17]O modelo de gás ideal será estudado na Seção 1.8.

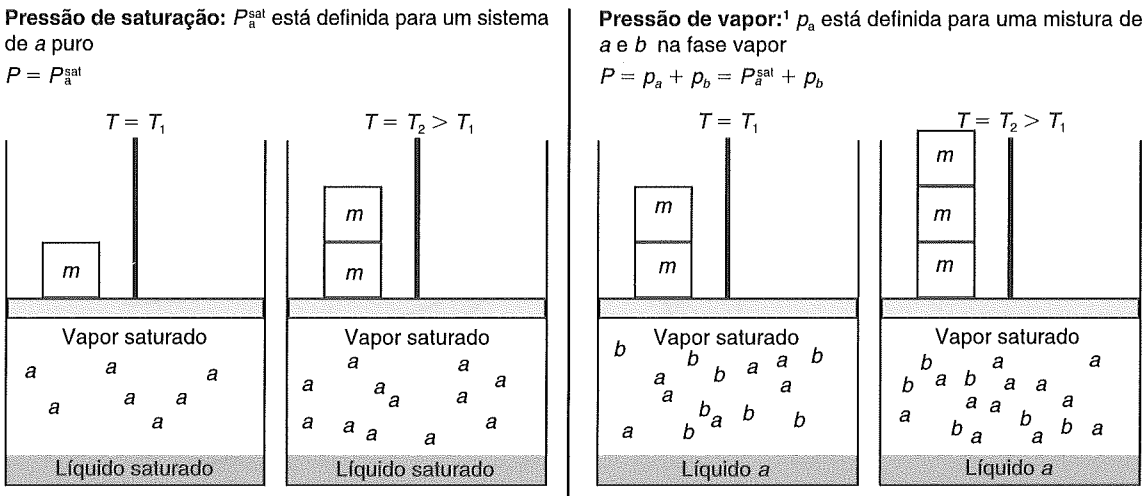


Figura 1.8 Representação gráfica da pressão de saturação de *a* puro e a pressão de vapor de *a* em uma mistura de *a* e *b*. São mostradas duas temperaturas, T_1 e T_2.

T_1 e T_2, respectivamente, sendo que T_2 é maior que T_1. Em cada caso, há uma pressão única em que as duas fases podem estar em equilíbrio — definida como a pressão de saturação, P^{saat}. Por exemplo, a água pura a 293 K (20°C) tem uma pressão de saturação de 2,34 kPa. Dito de outro modo, para que a água *pura* ferva a 293 K, a pressão do sistema deve ser 2,34 kPa. Se a pressão for mais alta, a água só existirá como líquido. De modo oposto, se a pressão for mais baixa, o vapor será a única fase presente. A uma temperatura mais alta, a pressão de saturação será mais alta, como se vê para T_2 na Figura 1.8. Por exemplo, a 303 K (30°C), a água tem uma pressão de saturação de 4,25 kPa. Esse aumento na temperatura quase dobra a pressão de saturação.

Um esquema ilustrativo de quando usamos pressão de vapor é mostrado para os dois sistemas representados à direita na Figura 1.8, nos quais a fase vapor contém uma mistura de substâncias *a* e *b*. A pressão de vapor da espécie *a* representa sua contribuição para a pressão total da mistura. As duas temperaturas mostradas, T_1 e T_2, são idênticas àquelas para a substância *a* pura à esquerda da figura. Por conveniência, admitimos que a espécie *b* não se condensa significativamente no líquido e que o vapor se comporta como um gás ideal.[18] Então a pressão de vapor da espécie *a* é idêntica à sua pressão de saturação à mesma temperatura. Por exemplo, considere agora um recipiente aberto com água, colocado em uma sala a 293 K e 1 bar. Uma certa quantidade de água se evapora e passa para o ar. A pressão parcial da água em equilíbrio com o ar será igual à pressão de saturação de *a* puro, 2,34 kPa. Como a água é um dos muitos componentes da mistura, dizemos que a água tem uma pressão de vapor de 2,34 kPa. Em contraste, a pressão total do sistema é próxima de 1 atm. A pressão de vapor apresentada na Figura 1.8 só depende da temperatura da água, não da pressão total do sistema. Em outras palavras: a pressão de vapor de *a* independe de quanto de *b* está presente. Ainda que possamos usar a pressão de saturação para determinar a pressão de vapor em uma certa mistura, a expressão *pressão de saturação* refere-se a uma substância pura. Você deve aprender a diferença entre pressão de saturação e pressão de vapor porque ambas são confundidas com muita freqüência.

Uma visão ampliada da parte superior do diagrama de fase *Pv* é mostrada na Figura 1.9. Quatro isotermas são mostradas. Ao longo de todas as quatro isotermas, o volume aumenta quando a pressão diminui. As duas isotermas correspondentes às temperaturas mais baixas começam na fase líquida. Nessa fase, a mudança de volume é relativamente pequena quando a pressão diminui. Ao longo de uma determinada isoterma, a pressão diminui até alcançar a pressão de saturação. Esse ponto é marcado pela interseção com o lado esquerdo da região bifásica líquido–vapor. Neste momento, qualquer aumento de volume conduz a uma mistura bifásica líquido–vapor, no qual o valor do volume de líquido é dado pela interseção da isoterma com o

[18] Estudaremos como tratar o caso mais geral nos Capítulos 7 e 8.

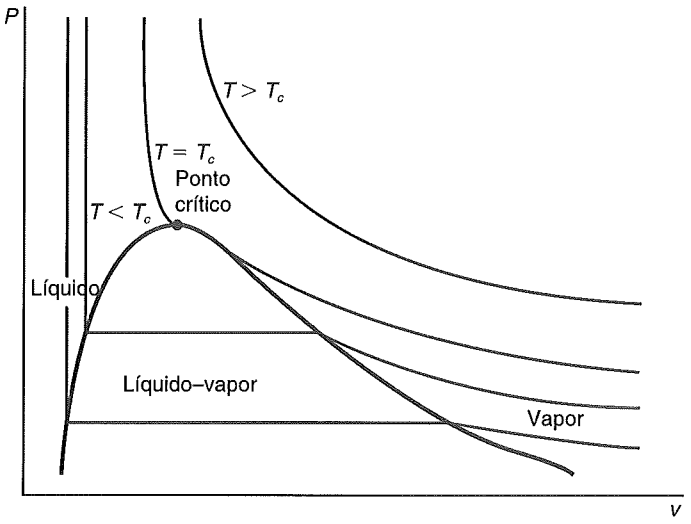


Figura 1.9 Vista ampliada do diagrama *Pv*. São mostradas quatro isotermas — duas abaixo da temperatura crítica (subcríticas), uma à temperatura crítica, e uma acima da temperatura crítica (supercrítica).

lado esquerdo da região bifásica e o volume do vapor é dado pela interseção da isoterma com o lado direito da região bifásica. A pressão permanece constante na região bifásica, uma vez que P e T não são mais independentes. Depois da vaporização completa, a pressão volta a diminuir. O aumento correspondente no volume do vapor é nitidamente maior que o do líquido. À medida que as temperaturas das isotermas aumentam, os volumes do líquido saturado ficam maiores e os volumes do vapor saturado ficam menores. Finalmente, no **ponto crítico**, situado no topo da região bifásica líquido–vapor, os valores de v_l e v_v ficam idênticos. O ponto crítico representa um estado único e é identificado pelo índice inferior "c". Desse modo, é determinado pela temperatura crítica, T_c, e pela pressão crítica, P_c. Valores para essas propriedades críticas de muitas substâncias puras são apresentados no Apêndice A. O ponto crítico representa o ponto em que as regiões de líquido e de vapor passam a ser indistinguíveis. O ponto crítico também está assinalado nas representações da Figura 1.6. A isoterma crítica tem um ponto de inflexão no ponto crítico. Matematicamente, essa condição pode ser escrita como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \tag{1.23}$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \tag{1.24}$$

As derivadas parciais nas Equações (1.23) e (1.24) especificam que necessitamos manter a temperatura constante no valor correspondente ao ponto crítico.

A isoterma acima do ponto crítico é representativa de um fluido **supercrítico**. Segundo essa isoterma, a pressão diminui continuamente quando o volume aumenta. Um fluido supercrítico tem tanto características semelhantes às de um líquido (por exemplo, elevada massa específica) quanto características semelhantes às do vapor (compressibilidade, alta difusibilidade). Não surpreende que existam muitas aplicações interessantes, em engenharia, para substâncias nesse estado. Pode haver confusão entre os termos *gás* e *vapor*. Aqui, referimo-nos a um gás como qualquer forma de matéria que ocupa todo o recipiente; este pode ser subcrítico ou supercrítico. Quando falamos de vapor, referimo-nos ao gás que, se comprimido isotermicamente, condensará em um líquido e é, portanto, sempre subcrítico.

▶ EXEMPLO 1.1
Determinação da Posição de um Sistema Bifásico em um Diagrama de Fases

Considere um sistema bifásico a uma T especificada que contém 20% de vapor, em massa, e 80% de líquido. Identifique o estado em um diagrama de fase Tv. Explique por que a determinação gráfica do estado é chamada regra da *alavanca*.

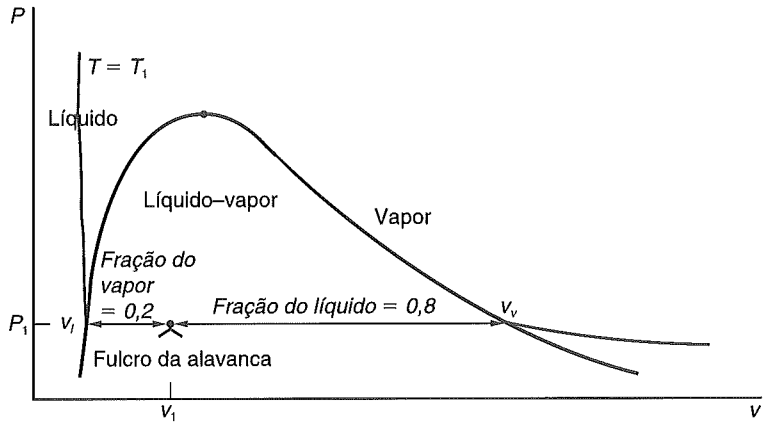


Figura E1.1 O estado do sistema do Exemplo 1.1 no diagrama de fases *Pv*. A regra da alavanca é indicada.

SOLUÇÃO A qualidade do sistema, definida como a fração da massa de vapor, é 0,2. O volume molar pode ser escrito em termos da qualidade de acordo com a Equação (1.22):

$$v = v_l + x(v_v - v_l) = v_l + 0{,}2(v_v - v_l) \tag{E1.1A}$$

A fração de *vapor* é encontrada resolvendo-se a Equação (E1.1A):

$$0{,}2 = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} \tag{E1.1B}$$

A Equação (E1.1B) pode ser interpretada da seguinte maneira: a fração de vapor é a razão entre a diferença entre o volume do sistema e o volume da *outra* fase e a diferença entre os volumes do vapor e do líquido. De modo semelhante, a fração de *líquido* é dada por

$$0{,}8 = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$$

A fração de líquido é a razão entre a diferença do volume da *outra* fase e o volume do sistema e a diferença entre os volumes do vapor e do líquido. Esse resultado é apresentado graficamente na Figura E1.1. A composição global do sistema na região bifásica é mostrada no fulcro. A interseção da linha horizontal com a região bifásica vapor–líquido fornece os volumes molares das fases líquida e vapor. A reta horizontal é chamada de linha de amarração. A fração de cada fase presente é obtida tomando-se o comprimento do segmento de reta até a *outra* fase e dividindo-o pelo comprimento total da reta entre uma fase e a outra. O segmento de reta que representa o líquido é quatro vezes maior que aquele que representa o vapor. ◀

▶ 1.7 TABELAS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Como já vimos, se duas propriedades intensivas independentes de uma substância pura forem especificadas, o estado do sistema é fixado. Assim, qualquer outra propriedade termodinâmica terá um único valor possível. Não surpreende que para as substâncias geralmente usadas, tais como a água, tenham sido construídas tabelas de propriedades termodinâmicas que contêm uma série de propriedades úteis. O Apêndice B reproduz uma parte das "tabelas de vapor", nas quais seis propriedades intensivas da água estão tabeladas.[19] Lembre-se de que usamos o termo *água* para indicar a espécie química H_2O em qualquer fase: sólida, líquida ou gasosa. As propriedades termodinâmicas tabuladas incluem as propriedades mensuráveis T, P e $\hat{v}$, assim como três outras propriedades que estudaremos nos Capítulos 2 e 3 — a energia interna específica, $\hat{u}$, a entalpia específica, $\hat{h}$, e a entropia específica, $\hat{s}$. Os valores apresentados para as três últimas propriedades não correspondem a valores absolutos, mas à variação da propriedade em relação a um estado de referência bem

[19]J. H. Keenan, F. G. Keys, P. G. Hill, J. G. Moore, *Steam Tables* (Nova York: Wiley, 1969).

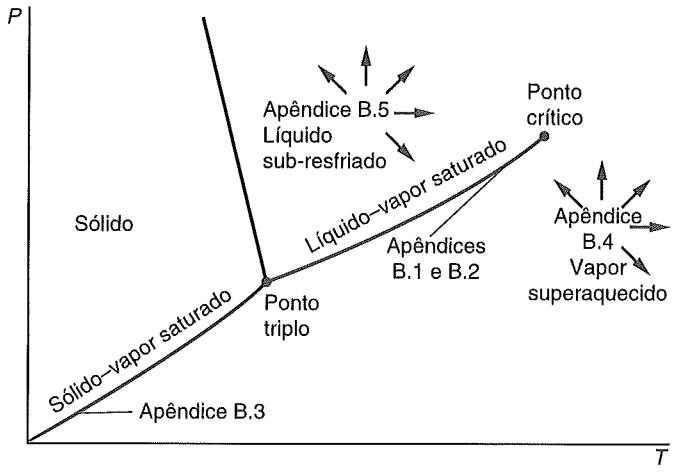


Figura 1.10 Ilustração das tabelas de vapor disponíveis para as diferentes fases da H_2O.

definido. O estado de referência usado nas tabelas de vapor é o líquido no ponto triplo da água. Nesse estado, a energia interna e a entropia são definidas como zero.[20] Tabelas semelhantes estão disponíveis na literatura ou no *website* do National Institute of Standards and Technology (NIST),[21] dos EUA. Para muitas outras substâncias comumente encontradas, incluindo Ar, N_2, O_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} e vários fluidos refrigerantes (NH_3, R-12, R-13, R-14, R-21, R-22, R-23, R-113, R-114, R-123, R-134a...). O estado de referência deve ser consistente com o cálculo termodinâmico a ser realizado. Deve-se ter cuidado ao usar valores para uma substância provenientes de várias fontes, pois às vezes os estados de referência adotados são diferentes.

As tabelas de vapor são organizadas de acordo com a fase em que a água existe no estado de interesse. A Figura 1.10 mostra um diagrama *PT* para água com a indicação dos apêndices correspondentes no qual os dados das propriedades termodinâmicas podem ser encontrados. Os Apêndices B.1 e B.2 apresentam os dados para a região vapor–líquido saturado. Uma vez que a pressão e a temperatura não são mais independentes nessa região bifásica, quando especificamos uma delas, fixamos a outra. O Apêndice B.1 apresenta dados para vapor saturado e água líquida a intervalos regulares de temperatura. Usamos esse apêndice quando o valor da temperatura for conhecido. O Apêndice B.2 também apresenta dados para água saturada, mas em termos de valores arredondados de pressão. Para cada uma das outras propriedades tabeladas ($\hat{v}$, $\hat{u}$, $\hat{h}$ e $\hat{s}$), os valores são apresentados para o líquido, l; para o vapor, v; e para a diferença entre o vapor e o líquido; $\Delta = v - l$. Por analogia com a Equação (1.22), qualquer valor de propriedade do sistema é ponderado pela qualidade. Por exemplo, a energia interna específica pode ser determinada de acordo com

$$\hat{u} = (1 - x)\hat{u}_l + x\hat{u}_v = \hat{u}_l + x\hat{u}_\Delta \tag{1.25}$$

Os valores da propriedade para o vapor de água superaquecido e a água líquida sub-resfriada são apresentados nos Apêndices B.4 e B.5, respectivamente. Nessas regiões, T e P são independentes, de modo que, se especificarmos ambos, fixamos o estado do sistema. As tabelas são organizadas, primeiramente, de acordo com a pressão, e depois pela temperatura a cada pressão especificada. Com T e P especificadas, os valores das outras propriedades ($\hat{v}$, $\hat{u}$, $\hat{h}$ e $\hat{s}$) são apresentados. Os dados nas tabelas de vapor superaquecido começam com o estado saturado, enquanto os dados nas tabelas de água sub-resfriada terminam na saturação. A utilidade das tabelas de vapor é que, sabendo-se duas propriedades independentes

[20]Na verdade, a "terceira lei" da termodinâmica especifica que a entropia de um cristal perfeito é zero à temperatura de zero absoluto. Este princípio permite definir e calcular entropias absolutas. Entretanto, as entropias apresentadas nas tabelas de vapor não fazem uso da terceira lei; assim, os valores apresentados são relativos.

[21]P. J. Linstrom e W. G. Mallard, Eds., **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, March 2003, National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid).

quaisquer da água, é possível procurar os valores de quaisquer outras propriedades para resolver problemas de engenharia.

Freqüentemente os estados de um sistema não correspondem exatamente a um valor apresentado nas tabelas de vapor. Neste caso, é necessário **interpolar** entre dois valores adjacentes tabelados. Se se admite uma relação linear, a variável desconhecida, y, é relacionada à variável conhecida, x, por

$$\frac{y - y_{\text{inferior}}}{y_{\text{superior}} - y_{\text{inferior}}} = \frac{x - x_{\text{inferior}}}{x_{\text{superior}} - x_{\text{inferior}}} \tag{1.26}$$

sendo que os valores "superior" e "inferior" são lidos na tabela. Resolvendo para y obtemos

$$y = y_{\text{inferior}} + (y_{\text{superior}} - y_{\text{inferior}}) \left(\frac{x - x_{\text{inferior}}}{x_{\text{superior}} - x_{\text{inferior}}} \right) \tag{1.27}$$

Se nenhuma das duas propriedades independentes, usadas para especificar o sistema, corresponde a um valor apresentado nas tabelas de vapor, temos que interpolar primeiro com respeito a uma das propriedades. Em seguida, usamos esses valores interpolados para interpolar a outra propriedade. Esse processo é chamado de **interpolação dupla**. A determinação do volume usando interpolação dupla é ilustrada no Exemplo 1.2.

▶ EXEMPLO 1.2
Interpolação Dupla da Tabela de Vapor

Use interpolação linear para calcular o volume específico da água em $P = 1{,}4$ MPa e $T = 333°C$ utilizando as tabelas de vapor.

SOLUÇÃO A Tabela E1.2 mostra os valores para o volume específico obtidos das tabelas de vapor, no intervalo que compreende 1,4 MPa e 333° C.

O volume específico em 333°C, $\hat{v}_{T=333}$, é encontrado aplicando-se a Equação (1.27) como se segue:

$$\hat{v}_{T=333} = \hat{v}_{T=320} + (\hat{v}_{T=360} - \hat{v}_{T=320}) \left(\frac{333 - 320}{360 - 320} \right) \tag{E1.2}$$

Aplicando a Equação (E1.2), obtemos

$$\hat{v}_{T=333} = 0{,}27414 \text{ [m}^3\text{/kg]}$$

A 1,5 Mpa, obtemos

$$\hat{v}_{T=333} = 0{,}18086 \text{ [m}^3\text{/kg]}$$

Para encontrar o volume específico a 1,4 MPa, temos agora que interpolar entre esses dois valores:

$$\hat{v}_{P=1,4} = \hat{v}_{P=1} + (\hat{v}_{P=1,5} - \hat{v}_{P=1}) \left(\frac{1{,}4 - 1}{1{,}5 - 1} \right) = 0{,}19951 \text{[m}^3\text{/kg]}$$

TABELA E1.2 Valores de $\hat{v}$ a Partir das Tabelas de Vapor

	$P = 1$ MPa	$P = 1{,}5$ MPa
$T = 320°C$	0,2678 m³/kg	0,1765 m³/kg
$T = 360°C$	0,2873 m³/kg	0,1899 m³/kg

◀

▶ 1.8 O GÁS IDEAL

Uma equação que relaciona as propriedades mensuráveis T, P e v é chamada **equação de estado**. A equação de estado mais simples é dada pelo modelo de gás ideal através da seguinte relação:

$$P = \frac{RT}{v} \tag{1.28}$$

TABELA 1.1 Alguns Valores Comuns para a Constante dos Gases, *R*

Valor de R	Unidades
8,314	J/(mol K)
0,08314	(L bar)/(mol K)
1,987	cal/(mol K)
1,987	BTU/(lb-mol°R)
0,08206	(L atm)/(mol K)

Valores para a constante dos gases, R, em diferentes unidades são apresentados na Tabela 1.1. Utilizando-se a Equação (1.1), a equação dos gases ideais pode ser escrita em termos do volume extensivo, V, e do número de moles, n, obtendo-se

$$P = \frac{nRT}{V} \tag{1.29}$$

O modelo de gás ideal foi desenvolvido empiricamente em grande parte pelo trabalho dos químicos Boyle, Gay-Lussac e Charles. Esse modelo é válido para os gases nos limites de baixas pressões e altas temperaturas. Na prática, o comportamento da maioria dos gases à pressão atmosférica aproxima-se bastante do modelo de gás ideal.

A lei dos gases ideais pode ser entendida através de um argumento dimensional heurístico baseado nas descrições de propriedade apresentadas na Seção 1.3. Como a Equação (1.12) mostra, a pressão pode ser interpretada como resultante da energia por volume de gás no sistema. Nosso entendimento molecular da temperatura é em termos da energia cinética média das moléculas. Assim, a temperatura pode ser representada como energia por molécula ou, macroscopicamente, como energia por mol. O volume molar nos dá o volume por mol. Se relacionamos as três interpretações, obtemos

$$P[\mathrm{J/m^3}] \approx \frac{T[\mathrm{J/mol}]}{v[\mathrm{m^3/mol}]}$$

A constante R é uma conseqüência do sistema de unidades que escolhemos para a escala de temperatura. Se escolhermos T em [J/mol] em vez de [K], não precisaremos de R. O Exemplo 1.3 ilustra que a lei dos gases ideais pode ser desenvolvida a partir de uma abordagem molecular de temperatura e pressão, representada pelas Equações (1.5) e (1.11), respectivamente. As hipóteses do modelo dos gases ideais são que o gás consiste em moléculas que são *esferas rígidas, infinitesimalmente pequenas, que ocupam volume desprezível e só exercem forças umas sobre as outras durante colisões*. Assim, não há qualquer energia potencial de interação entre as moléculas de um gás ideal. Quando um gás ocupa uma parte significativa do volume do sistema ou exerce outros tipos de forças intermoleculares, equações alternativas são mais precisas. Estas serão vistas no Capítulo 4.

▶ EXEMPLO 1.3
Determinação da Lei dos Gases Ideais a Partir da Definição de P e T

Mostre que o modelo de gás ideal pode ser deduzido a partir da definição molecular de pressão, Equação (1.11). A relação entre temperatura e energia cinética média das moléculas, Equação (1.5), também é útil.

SOLUÇÃO A definição de *pressão* é dada pela Equação (1.11):

$$P = \frac{1}{A}\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{d(m\vec{V}_z)}{dt}\right]_i \tag{1.11}$$

A taxa de variação do momento na direção z de uma dada molécula pode ser dividida em duas partes, como mostramos a seguir:

$$\frac{d(m\vec{V}_z)}{dt} = \left\{\frac{\text{variação do momento}}{\text{colisão da molécula com o pistão}}\right\}\left\{\frac{\text{colisões}}{\text{tempo}}\right\} \tag{E1.3A}$$

O primeiro termo no lado direito da Equação (E1.3A) é dado pela Equação (1.10):

$$\left\{\frac{\text{variação do momento}}{\text{colisão da molécula com o pistão}}\right\} = m\vec{V}_z - (-m\vec{V}_z) = 2m\vec{V}_z \tag{1.10}$$

O segundo termo pode ser obtido se considerarmos que uma molécula tem que percorrer um comprimento l para colidir com o pistão. Conseqüentemente, a taxa de colisões pode ser calculada de uma forma aproximada por

$$\left\{\frac{\text{número de colisões}}{\text{tempo}}\right\} = \frac{\vec{V}_z}{l} = \frac{A\vec{V}_z}{V} \tag{E1.3B}$$

A substituição das Equações (E1.3B) e 1.10 na Equação (E1.3A), e a substituição da equação resultante na Equação (1.11) fornece

$$P = \frac{1}{A}\sum_i \left[\frac{d(m\vec{V}_z)}{dt}\right]_i = \frac{1}{A}\sum_{i=1}^{N/2}\left[\frac{2mA\vec{V}_z^2}{V}\right]_i \tag{E1.3C}$$

onde dividimos o número total de moléculas no sistema por 2, uma vez que as moléculas que se afastam do pistão a uma velocidade $(-\vec{V}_z)$ não colidirão com ele. Assim, não devemos considerá-las no cálculo da pressão. Podemos reescrever a Equação (E1.3C) usando a velocidade média quadrática, em vez de somar as velocidades individuais de cada molécula. A velocidade média quadrática é dada pela seguinte relação:

$$\sum_{i=1}^{N/2}(\vec{V}_z^2)_i = \frac{N}{2}\left(\overline{\vec{V}_z^2}\right)$$

Utilizando esta expressão na Equação (E1.3C), obtemos

$$P = \frac{mN}{V}\left(\overline{\vec{V}_z^2}\right) \tag{E1.3D}$$

Como é igualmente provável que as moléculas se desloquem em qualquer das três direções, podemos substituir a velocidade na direção z pela velocidade total $\vec{V}$, da seguinte maneira:

$$\overline{\vec{V}_z^2} = (1/3)\overline{\vec{V}^2} \tag{E1.3E}$$

O fator 3 surge porque existem três possíveis direções do movimento. Levando a Equação (E1.3E) na (E1.3D) obtemos

$$P = \frac{2N}{3V}\left(\frac{1}{2}m\overline{\vec{V}^2}\right) = \frac{2N}{3V}\left(\overline{e_K^{\text{molecular}}}\right)$$

onde a Equação (1.4) foi usada. Finalmente a substituição da Equação (1.5) resulta na equação dos gases ideais:

$$\boxed{P = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}}$$

sendo $R = kN_A$ e N_A o número de Avogadro. ◀

▶ EXEMPLO 1.4
Melhoria na Interpolação do Exemplo 1.2

Com base na lei dos gases ideais, reestime o volume específico da água em $P = 1{,}4$ MPa e $T = 333°C$ usando dados provenientes de tabelas de vapor.

SOLUÇÃO Aplicando o modelo dos gases ideais, temos

$$v = \frac{RT}{P}$$

O volume molar, v, é proporcional a T. A primeira interpolação linear do Exemplo 1.2 é consistente com este resultado, de modo que novamente temos $\hat{v}_{T=333} = 0{,}18086$ [m³/kg]. Entretanto, a lei dos gases ideais mostra que o volume molar é inversamente proporcional à pressão, de modo que é melhor interpolar em $(1/P)$. Assim, a segunda interpolação se torna:

$$\hat{v}_{P=1,4} = \hat{v}_{P=1} + (\hat{v}_{P=1,5} - \hat{v}_{P=1})\left(\frac{\frac{1}{P} - \frac{1}{P_{\text{inferior}}}}{\frac{1}{P_{\text{superior}}} - \frac{1}{P_{\text{inferior}}}}\right) = 0{,}19418[\text{m}^3/\text{kg}]$$

A diferença entre o valor encontrado no Exemplo 1.2 e no Exemplo 1.4 é:

$$\%_{\text{dif}} = \frac{0{,}19951 - 0{,}19418}{0{,}19418} \times 100 = 2{,}7\%$$

Este exemplo ilustra a utilidade de se permitir que princípios físicos guiem nossos procedimentos matemáticos, pois desse modo podem-se fazer melhores estimativas em engenharia. ◀

▶ 1.9 RESUMO

O material do Capítulo 1 constitui os fundamentos conceituais sobre os quais construiremos o nosso aprendizado de termodinâmica. Formularemos a termodinâmica identificando o **estado** em que um sistema se encontra e pela observação dos **processos** pelos quais um sistema vai de um estado para outro. Temos interesse tanto nos **sistemas fechados**, que podem atingir o **equilíbrio** termodinâmico, como nos **sistemas abertos**. O **postulado de estado** e a **regra das fases** nos permitem identificar quais **propriedades** termodinâmicas **intensivas** independentes podemos escolher para fixar o estado do sistema. Se também soubermos a quantidade de matéria presente, podemos determinar as propriedades **extensivas** no sistema. As propriedades termodinâmicas também são chamadas de **funções de estado**. Uma vez que elas não dependem do caminho, podemos imaginar um caminho hipotético e conveniente para calcular a variação dos seus valores entre dois estados. Por outro lado, outras quantidades, tais como calor ou trabalho, são **funções do caminho**.

As propriedades mensuráveis T, P e v são especialmente úteis na determinação do estado termodinâmico uma vez que temos acesso a elas no laboratório. Projeções da superfície Pvt, na forma de diagramas PT, Pv e Tv, nos permitem identificar se o sistema está em uma única **fase** ou está em **equilíbrio de fases** entre duas ou três fases diferentes. As fases em equilíbrio têm pressão e temperatura idênticas. Além disso, quando uma substância pura contém duas fases, T e P não são independentes; assim, a **pressão de saturação** assume um único valor para uma dada temperatura. A pressão de saturação de uma substância pura pode ser relacionada à sua **pressão de vapor** em uma mistura. O modelo dos **gases ideais** nos permite relacionar P, v e T para gases a baixa pressão ou temperatura alta.

Em nível molecular, a temperatura é proporcional à energia cinética média dos átomos (ou moléculas) do sistema. A pressão pode ser interpretada como a força normal por unidade de área exercida pelas moléculas quando estas colidem elasticamente com uma fronteira do sistema. O equilíbrio de fase pode ser descrito como um processo dinâmico no nível molecular, no qual o número de moléculas que deixam a superfície de uma fase é exatamente equilibrado pelo número de moléculas que chegam. Da mesma forma, o equilíbrio químico pode ser descrito como o equilíbrio dinâmico das reações direta e inversa.

▶ 1.10 PROBLEMAS

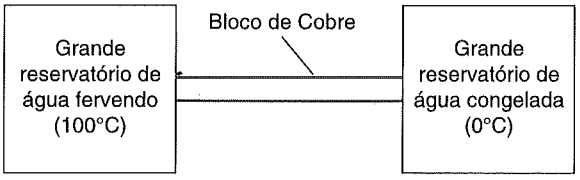
1.1 Vá aos laboratórios de ensino ou de pesquisa em sua universidade e determine três maneiras distintas pelas quais a temperatura é medida e três maneiras distintas pelas quais a pressão é medida.

1.2 Calcule a velocidade à qual em média uma molécula de oxigênio está se movendo na sala em que você se encontra.

1.3 Considere uma mistura binária de um gás leve a com massa m_a e um gás pesado b com massa m_b, à temperatura T. Compare a velocidade média quadrática das duas espécies. Que espécie, em média, se move mais rapidamente?

1.4 A escala de temperatura Réaumur usa os pontos de congelamento normal e de ebulição normal da água para definir 0° e 80°, respectivamente. Qual é o valor da temperatura ambiente (22°C) na escala Réaumur?

1.5 Considere o sistema esboçado a seguir:



(a) Depois de um breve período, este sistema estará em equilíbrio?
(b) E depois de um longo período?
(c) E depois de um período muito longo?

1.6 A que temperatura a água ferve no topo do Monte Evereste, altitude $z = 8848$ m? Lembre-se de que a dependência da pressão com a altitude é dada por

$$P = P_{atm} \exp\left(-\frac{MWgz}{RT}\right)$$

sendo P_{atm} a pressão atmosférica, g a aceleração da gravidade e MW o peso molecular do gás.

1.7 Considere um sistema contendo água nos estados a seguir. Que fases estão presentes?
(a) $P = 10$ [bar]; $T = 170$ [°C]
(b) $\hat{v} = 3$ [m³/kg]; $T = 70$ [°C]
(c) $P = 60$ [bar]; $\hat{v} = 0{,}05$ [m³/kg]
(d) $P = 5$ [bar]; $s = 7{,}0592$ [kJ/(kg K)]

1.8 Água é resfriada em um recipiente fechado rígido a partir do ponto crítico até 10 bar. Determine a qualidade do estado final.

1.9 Usando dados das tabelas de vapor e interpolação linear, calcule o volume específico da água nas seguintes condições:
(a) $P = 1{,}9$ [MPa]; $T = 250$ [°C]
(b) $P = 1{,}9$ [MPa]; $T = 300$ [°C]
(c) $P = 1{,}9$ [MPa]; $T = 270$ [°C]

Procure no endereço da internet http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/ os volumes específicos da água para cada um dos casos (a), (b) e (c) e anote os seus valores. Faça um comentário sobre a concordância entre as duas fontes.

1.10 Determine a massa de 1 L de água líquida saturada a 25°C. Como esse valor se compara com o da massa de 1 L de água líquida sub-resfriada a 25°C e a pressão atmosférica?

1.11 Determine a temperatura, a qualidade e a energia interna de 5 kg de água em um recipiente rígido de volume igual a 1 m³ a uma pressão de 2 bar.

1.12 Um recipiente rígido de volume igual a 1 m³ contém água saturada a 1 MPa. Se a qualidade é 0,10, qual é o volume ocupado pelo vapor?

1.13 Use os dados das tabelas de vapor para fazer um esboço da região bifásica vapor–líquido em um diagrama Pv. É útil representar v em uma escala logarítmica.

1.14 Calcule o volume de água, usando o modelo de gás ideal, nas condições a seguir. Determine o erro percentual quando comparado aos valores das tabelas de vapor.
(a) $P = 1{,}01$ [bar]; $T = 100$ [°C]
(b) $P = 1$ [bar]; $T = 500$ [°C]
(c) $P = 100$ [bar]; $T = 500$ [°C]
(d) $P = 100$ [bar]; $T = 1000$ [°C]

1.15 Quantos moles de ar existem na sala em que você se encontra? Qual é sua massa?

1.16 Considere um gás a 20°C e 1 bar. As moléculas podem ser consideradas esferas rígidas com um diâmetro igual a 3 Å. Determine o percentual do volume disponível que elas ocupam.

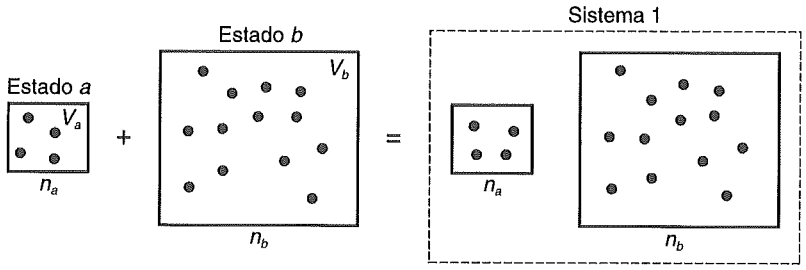
1.17 Você quer manter sua casa seca o bastante de modo que a água não se condense, à noite, nas paredes. Se a temperatura cai para 40°F à noite, qual é a densidade máxima de água que pode existir no ambiente durante o dia, quando o ambientes está a 70°F?

1.18 No último verão, foram completamente enchidas diversas bolas de futebol. Porém, quando as bolas foram utilizadas para jogar neste inverno, todas estavam murchas. Discuta as possíveis razões para isto ter ocorrido.

1.19 Considere um tubo rígido, de paredes grossas, cheio com H_2O líquida e H_2O em vapor a 0,1 MPa. Depois de lacrado, o tubo é aquecido de modo que a H_2O passa do seu ponto crítico. Que fração da massa de H_2O no tubo está líquida?

1.20 A umidade relativa é definida como a massa de água no ar dividida pela massa de água na saturação. Compare o conteúdo de água no ar em um dia em que a temperatura é 10°C com 90% de umidade relativa com um dia a 30°C e 50% de umidade relativa. Em que dia o conteúdo de água é maior?

1.21 Quando um sistema apresenta regiões que diferem em estrutura física ou composição química, pode-se supor um valor global para as suas propriedades. Considere o sistema 1, mostrado a seguir. Esse sistema contém n_a moléculas no estado a e n_b moléculas no estado b.



(a) Desenvolva uma expressão para o volume extensivo V_1 em termos de n_a, n_b e dos volumes de cada região homogênea V_a e V_b.
(b) Desenvolva uma expressão para o volume molar intensivo v_1 em termos de n_a, n_b e dos volumes molares de cada região homogênea v_a e v_b.
(c) Generalize o resultado do item (a) propondo uma expressão para qualquer propriedade extensiva K_1 em termos de n_a, n_b e das propriedades extensivas K_a e K_b.
(d) Generalize o resultado do item (b) propondo uma expressão para a forma intensiva da propriedade k_1 do item (c), em termos de n_a, n_b e das propriedades intensivas k_a e k_b.

CAPÍTULO 2

A Primeira Lei da Termodinâmica

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 2, você deve ser capaz de:

- Enunciar e ilustrar por meio de exemplo a primeira lei da termodinâmica — isto é, a conservação da massa e energia — e seus conceitos básicos, inclusive a conversão de uma forma de energia em outra forma e a transferência de energia, em forma de calor, trabalho e fluxo de massa, das vizinhanças para o sistema.
- Escrever a forma integral e diferencial da primeira lei para (1) sistemas fechados e (2) sistemas abertos em condições de estado estacionário e condições transientes (estado uniforme). Converter essas equações entre as formas intensivas e extensivas e entre as formas baseadas na massa e na forma molar. Dado um problema físico, determinar quais termos da expressão são importantes e quais termos são desprezíveis ou zero, e determinar se o modelo de gás ideal ou as tabelas de propriedades é necessário para resolver o problema.
- Aplicar a primeira lei da termodinâmica para identificar, formular e resolver problemas de engenharia para os seguintes sistemas: tanque rígido, expansão/compressão adiabática ou isotérmica em uma montagem pistão–cilindro, bocal, difusor, turbina, bomba, trocador de calor, válvula de estrangulamento, enchimento ou esvaziamento de um tanque e ciclos de potência e de refrigeração de Carnot.
- Descrever a base molecular para a energia interna, a transferência de calor, o trabalho e a capacidade calorífica.
- Descrever a diferença entre um processo reversível e um processo irreversível e, dado um processo, identificar se é reversível ou irreversível.
- Explicar por que é conveniente usar a propriedade termodinâmica entalpia para (1) fluxos para dentro e para fora de sistemas abertos e (2) sistemas fechados a pressão constante. Descrever o papel do trabalho de fluxo e do trabalho de eixo nos balanços de energia de sistemas abertos.
- Descrever as variações de energia associadas ao calor sensível, ao calor latente e às reações químicas, tanto em nível macroscópico quanto em nível molecular. Calcular as variações de entalpia usando dados disponíveis, tais como capacidade calorífica, entalpias de vaporização, fusão e sublimação, e entalpias de formação.

▶ 2.1 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A primeira lei da termodinâmica estabelece que, embora a energia possa ser mudada de uma forma para outra, *a quantidade total de energia, E, no universo é constante*[1]. Este enunciado pode ser expresso quantitativamente da seguinte maneira:

$$\Delta E_{\text{univ}} = 0 \tag{2.1}$$

Porém, não é conveniente considerar o universo inteiro toda vez que precisamos fazer um cálculo. Conforme já vimos, podemos dividir o universo entre a região na qual estamos interessados (o sistema) e o resto do universo (as vizinhanças). O sistema está separado das vizinhanças pelas suas fronteiras. Podemos agora voltar a enunciar a primeira lei dizendo que *a variação de energia do sistema tem que ser igual à energia transferida através das suas fronteiras com as vizinhanças*. A energia pode ser transferida como calor, Q, como trabalho, W, e, no caso de sistemas abertos, como energia associada à massa que flui para dentro e para fora do sistema. Em essência, a primeira lei, então, nos deixa atuar como contadores da energia do sistema, identificando os "depósitos" e as "retiradas" a partir das vizinhanças, da mesma maneira que você controla o saldo da sua conta bancária. Vamos considerar, em breve, algumas formas explícitas da primeira lei para sistemas fechados e sistemas abertos.

Formas de Energia

A energia dentro de um sistema pode ser transformada de uma forma em outra.

▶ EXERCÍCIO

Qual o nome das três formas habituais em que a energia é dividida? Procure definir cada uma dessas formas:

A energia é classificada de acordo com três formas específicas: (1) a energia **cinética** macroscópica, E_K, que é a energia associada ao movimento macroscópico do sistema como um todo. Por exemplo, um objeto de massa m movendo-se à velocidade $\vec{V}$ tem uma energia cinética dada por

$$E_K = \frac{1}{2}m\vec{V}^2 \tag{2.2}$$

(2) a energia **potencial** macroscópica, E_p, que é a energia associada à posição macroscópica do sistema em um campo potencial. Por exemplo, um objeto no campo gravitacional da Terra tem uma energia potencial dada por

$$E_P = mgz \tag{2.3}$$

sendo z a altura a partir da superfície terrestre e g a aceleração da gravidade.[2] (3) A energia **interna**, U, é a energia associada ao movimento, à posição e à configuração de ligações químicas das moléculas das substâncias que formam o sistema.

A energia não é uma grandeza absoluta, mas, de maneira mais adequada, só pode ser definida em relação a um estado de referência; logo, temos de ter cuidado ao identificar o estado de referência específico que estamos usando. Enquanto você está lendo este livro, qual é a sua energia cinética (admitindo-se que você não esteja andando de ônibus)? Se responder zero, estará certo no contexto de um estado de referência bem definido, a Terra. Porém, se tivéssemos considerado o Sol como o estado de referência, a resposta seria bastante diferente. A Terra se movimenta a uma velocidade de 30.000 m/s ao redor do Sol, e a sua energia cinética é da ordem de 10^6 J! No caso da energia cinética e potencial, em geral definimos E_K (i.e., $\vec{V}$) como zero quando não há nenhum movimento em relação à Terra e E_p (i.e., z) como zero na superfície da Terra. Na verdade, esses estados de referência são tão óbvios que às vezes são admitidos *implicitamente*. Neste livro, teremos cuidado em identifi-

[1]As reações nucleares apresentam um caso interessante onde energia e massa estão acopladas. Entretanto, não abordaremos este caso neste livro.

[2]Também podem ser incluídos potenciais devido à tensão superficial ou a campos elétricos ou magnéticos.

car os estados de referência *explicitamente*. Este esforço será útil no caso de U, em que há mais de um estado de referência conveniente. Qual é o estado de referência usado para U nas tabelas de vapor?

Nos seus cursos de física básica você estudou principalmente as variações das duas primeiras formas de energia. Uma vez que a resolução de problemas da primeira lei envolve domínio em relacionar as diferentes formas de energia, é instrutivo rever um exemplo típico da mecânica que você deve ter visto em física básica. Esse exemplo é apresentado no contexto em que enfocaremos os problemas neste livro. Deve-se ressaltar que, como engenheiros químicos, a forma de energia que nos interessa principalmente é a energia interna, que não é abordada no exemplo a seguir.

▶ EXEMPLO 2.1
Problema de Energia Típico em Mecânica

Se uma pedra cai de um penhasco de 10 m de altura, qual a sua velocidade quando atinge o solo?

SOLUÇÃO A partir da Equação (2.1), temos

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_P = 0 \tag{E2.1A}$$

Podemos definir o processo como sendo o lançamento de uma pedra de um penhasco. Como hábito, montamos nosso problema identificando os estados termodinâmicos entre os quais o processo ocorre. Pode-se definir o estado 1 como o estado inicial, quando a pedra está no topo do penhasco, e o estado 2 como quando a pedra atinge o solo. Usando as Equações (2.2) e (2.3), podemos reescrever a Equação (E2.1A) como

$$\left(\frac{1}{2}m\vec{V}_2^2 - \frac{1}{2}m\vec{V}_1^2\right) + (mgz_2 - mgz_1) = 0 \tag{E2.1B}$$

Por convenção, definimos a variação em uma propriedade, Δ, como "final–inicial". Agora, usando os estados de referência descritos acima, temos

$$\left(\frac{1}{2}m\vec{V}_2^2 - \frac{1}{2}m\vec{V}_1^2\right) + (mgz_2 - mgz_1) = 0 \tag{E2.1C}$$

ou

$$\frac{1}{2}m\vec{V}_2^2 - mgz_1 = 0$$

Assim, obtemos a velocidade final

$$\vec{V}_2 = \sqrt{2gz_1} = \sqrt{2(9{,}8[\text{m/s}^2])(10\ [\text{m}])} = 14[\text{m/s}]$$

Este valor é equivalente a 50,4 km/h. Puxa! Observe que o estado de referência da energia é arbitrário, e se tivéssemos escolhido um estado de referência diferente, ainda assim teríamos a mesma resposta.

Um comentário filosófico: a energia é inerentemente uma grandeza muito abstrata; é muito difícil dizer o que é exatamente a energia. Entretanto, você utilizou a energia com certa facilidade (felizmente!) no contexto do problema anterior. A capacidade de usar a energia, uma propriedade abstrata, para resolver problemas de engenharia reside na sua experiência em utilizá-la. Esta sua experiência geralmente se traduz na relativa facilidade de incluir a energia interna no balanço de energia na resolução de problemas da primeira lei. Observe que futuramente apresentaremos propriedades termodinâmicas com que você tem menos experiência, como, por exemplo, a entropia, S, e a energia de Gibbs, G. Fundamentalmente, aprender a trabalhar com essas propriedades não é um desafio maior do que aprender a lidar com a energia; porém, você pode ter um período inicial de desconforto enquanto ganha experiência. O truque é que, quando trabalha bastante com uma dada propriedade termodinâmica, você se acostuma com ela e fica apto a resolver os tipos de problemas para os quais ela é útil. ◀

Como mencionamos, a energia interna, U, é uma forma importante de energia para aplicações de engenharia química. Originalmente, a energia interna foi interpretada simplesmente como englobando todas as formas de energia não associadas ao movimento macroscópico ou à posição macroscópica do sistema como um todo. Entretanto, é instrutivo tirar proveito dos nossos conhecimentos de química e interpretar a energia interna a partir de uma perspectiva molecular. A energia interna engloba *todas* as formas de energia **molecular**, inclusive a energia cinética e a energia potencial das próprias moléculas. Uma variação da energia interna pode se apresentar de várias formas **macroscópicas**; ou seja,

observa-se a energia molecular no mundo real de maneiras diferentes. Variações da energia interna podem resultar do seguinte:

1. Mudanças na temperatura, como, por exemplo, $T_{\text{baixa}} \rightarrow T_{\text{alta}}$
2. Mudanças de fase, como por exemplo, *sólido* → *gás*
3. Mudanças na estrutura química, como, por exemplo, devido a uma reação química ($N_2 + 3H_2 \rightarrow NH_3$)

Uma variação da energia interna que conduz a uma mudança na temperatura é freqüentemente chamada de *calor sensível*. Analogamente, às vezes nos referimos a uma variação da energia interna que resulta em uma mudança de fase como *calor latente*.

Vamos agora examinar de que maneiras podemos relacionar as variações na energia química molecular com as três formas de mudança macroscópica descritas anteriormente. Existem dois componentes básicos da energia interna — a energia cinética *molecular* e a energia potencial *molecular*. A energia potencial molecular pode ser caracterizada como intermolecular (entre moléculas diferentes) ou intramolecular (dentro da mesma molécula). Lembre-se de que usamos o termo *molecular* para descrever o comportamento de um sistema na escala atômica e o termo *macroscópico* para descrever o comportamento do sistema como um todo na escala macroscópica (ou molar) do mundo em que vivemos. Com energia cinética molecular queremos dizer movimento, assim como a energia cinética macroscópica; neste caso, o movimento de cada molécula de um sistema. O tipo de movimento depende da fase em que as moléculas estão. Na fase gasosa, por exemplo, as moléculas se deslocam no espaço a velocidades relativamente elevadas. Esse tipo de movimento é chamado de movimento **translacional**, pois neste caso as moléculas se deslocam para algum lugar — ou seja, transladam-se —, embora o gás como um todo (o gás macroscópico) esteja em repouso. Nem todas as moléculas têm a mesma velocidade, mas, no equilíbrio, as suas velocidades variam de acordo com uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Você sabe a rapidez com que, em média, uma molécula de oxigênio, que você está respirando agora, se move? [RESPOSTA: As moléculas de oxigênio à temperatura ambiente movem-se, em média, tão rápido quanto um avião a jato, ou seja, a aproximadamente 450 m/s.]

Adicionalmente, moléculas diatômicas e poliatômicas (ao contrário de átomos) podem vibrar e podem girar, o que faz com que existam modos adicionais de energia cinética molecular — movimento **vibracional** e movimento **rotacional**. Conforme vimos no Capítulo 1, a **temperatura**, uma propriedade macroscópica mensurável, é representativa da rapidez com que as moléculas de gás se movem no sistema (formalmente, a temperatura é proporcional à velocidade média quadrática). Entretanto, a velocidade das moléculas está relacionada diretamente com a energia cinética molecular que, por sua vez, é uma parte da energia interna. Conseqüentemente, quando um gás aumenta de temperatura, a velocidade média das suas moléculas aumenta (as moléculas se movem mais rapidamente), de modo que ele tem maior energia interna (veja ponto 1 anterior). Ao contrário, os sólidos não têm movimento translacional; seu modo principal de energia cinética molecular é em forma de vibrações. As vibrações do sólido são chamadas de **fónons**. Novamente, por um lado, os fónons representam parte da energia interna (ou molecular) e, por outro, estão relacionados diretamente com a temperatura do sólido. Assim, quanto mais rápido o sólido vibra, maior a temperatura e maior a energia interna.

Considere agora uma mudança de fase, tal como a sublimação de um sólido em um vapor. Um exemplo que você já deve ter observado é o caso do CO_2 (gelo seco) à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Um sólido se mantém estável através de ligações entre as suas moléculas. Em geral as ligações em um sólido resultam da atração eletrostática entre as moléculas, ou seja, da energia potencial molecular. A atração entre as moléculas aumenta a estabilidade e diminui a energia molecular do sistema. Por outro lado, as moléculas no vapor apresentam-se muito mais afastadas umas das outras e têm pouca ou nenhuma atração. Assim, a fase vapor apresenta energia interna mais alta comparada à de um sólido à mesma temperatura. Para sublimar, a energia molecular de atração das ligações deve ser superada; ou seja, energia deve ser dada ao sistema, resultando em uma energia interna mais alta. Para a fusão de sólidos e a evaporação de líquidos usam-se argumentos semelhantes (veja o ponto 2 anterior).

Finalmente, considere uma reação química. Neste caso, as ligações químicas entre os átomos nas moléculas dos reagentes são rompidas e substituídas pelas ligações nos produtos. Por exemplo, a amônia é produzida pela reação:

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

Uma ligação tripla entre os átomos de N e três ligações simples entre os átomos de H são substituídas por seis ligações *N-H* (três para cada uma das moléculas produzidas). A força de uma ligação química é determinada pela sobreposição dos elétrons de valência dos átomos envolvidos na ligação. Assim, a energia do sistema muda quando os átomos são rearrumados, resultando em uma mudança na propriedade termodinâmica, U. Neste caso, o produto tem energia menor (muito mais estável), de modo que U diminui (veja o ponto 3 anterior).[3]

A relação entre a energia interna e a temperatura no ponto 1 anterior tem desdobramentos interessantes para o caso de um gás ideal. Conforme já foi visto, a temperatura está relacionada com um dos componentes da energia interna, a energia *cinética* das moléculas. O gás ideal fornece uma condição-limite interessante dessa relação. Uma vez que um gás ideal não apresenta nenhuma força intermolecular (veja Seção 1.8), ele tem energia potencial molecular constante (admitindo-se que não existam reações químicas). Dito de outro modo, sua energia interna depende somente da velocidade das moléculas e é independente da posição das moléculas. Exploremos as conseqüências deste fato sobre as propriedades macroscópicas da temperatura e pressão. A uma determinada temperatura, quando variamos a pressão em um gás mudamos a distância média entre as moléculas. Como a energia interna não depende da posição de uma molécula em relação a outra, ela é independente da pressão. Portanto, exceto em uma reação química, a energia interna, u, depende somente da energia cinética das moléculas. Conseqüentemente,

$$u_{\text{gás ideal}} = f(T \text{somente}) \tag{2.4}$$

Quando a pressão tende a zero, as moléculas se tornam infinitamente separadas e todos os gases se aproximam do comportamento de gás ideal. No Capítulo 4, vamos considerar o efeito das forças intermoleculares nas propriedades termodinâmicas. No caso de gases reais que exibem comportamento não-ideal, são necessárias duas propriedades intensivas independentes para especificar o estado de um sistema com composição constante, como, por exemplo:

$$u_{\text{gás real}} = u(T, v) \tag{2.5a}$$

ou

$$u_{\text{gás real}} = u(T, P) \tag{2.5b}$$

▶ EXEMPLO 2.2
Quantidade Equivalente de Energia Armazenada em u

No Exemplo 2.1, consideramos a energia potencial de uma pedra no topo de um penhasco de 10 m. Ao cair, a pedra ganhou energia cinética resultando em uma velocidade em torno de 50,4 km/h. Considere agora uma massa equivalente de água, inicialmente a 25°C. Qual a temperatura final da água se sua energia interna aumentasse a mesma quantidade?

SOLUÇÃO Se escrevermos a Equação (2.2) em base mássica, teremos

$$\Delta\hat{e}_K = \frac{1}{2}\vec{V}_2^2 = 98\,[\text{J/kg}] = 0{,}098\,[\text{kJ/kg}]$$

Utilizamos a energia específica e convertemos as unidades para serem consistentes com as tabelas de vapor. Mais uma vez, usaremos o estado 1 para representar o estado inicial, e o estado 2 para representar o estado final. A água em estado líquido está sub-resfriada a 25°C e 1 atm; porém, considera-se que as propriedades de um líquido não se alteram de maneira significativa com a pressão. Portanto, podemos usar as tabelas de temperatura para a água líquida saturada a 25°C (que está tecnicamente a uma pressão de 0,03 atm).[4] Utilizando o Apêndice B.1:

$$\hat{u}_{l,1} = 104{,}86\,[\text{kJ/kg}]$$

[3]No Capítulo 3, veremos que a entropia também participa na determinação do avanço de uma reação.

[4]Vamos utilizar constantemente esse truque para encontrar as propriedades da água (ou de outras substâncias) sub-resfriada quando a pressão não for muito diferente da pressão de saturação. Pode ser muito útil, na resolução de outros problemas no futuro, que você faça uma lista desses tipos de truque.

O enunciado do problema diz que a energia interna da água aumenta o mesmo valor que a energia da pedra, ou seja,

$$\Delta\hat{u} = \hat{u}_{l,2} - \hat{u}_{l,1} = \Delta\hat{e}_K = 0{,}098\,[\text{kJ/kg}]$$

Assim, para o estado final da água temos

$$\hat{u}_{l,2} = \Delta\hat{u} + \hat{u}_{l,1} = 104{,}96\,[\text{J/kg}]$$

Podemos agora consultar as tabelas de vapor e determinar a que temperatura a água saturada tem essa energia. Novamente, estamos desprezando o efeito da diferença de pressão entre o estado sub-resfriado e o estado saturado. Por interpolação, obtemos

$$\frac{\hat{u}_{l,2}(\text{a } T_2) - \hat{u}_l\,(\text{a } 25[^\circ\text{C}])}{\hat{u}_l\,(\text{a } 30[^\circ\text{C}]) - \hat{u}_l\,(\text{a } 25[^\circ\text{C}])} = \frac{104{,}96 - 104{,}86}{125{,}77 - 104{,}86} = 0{,}005$$

Finalmente, resolvendo para a temperatura final, obtemos

$$T_2 = 25 + (0{,}005)5 = 25{,}02^\circ\text{C}$$

A temperatura da água praticamente não muda! Logo, a energia armazenada em uma pedra 10 m acima de um penhasco corresponde a uma quantidade desprezível de energia interna. Este exemplo ilustra que uma quantidade grande de energia está armazenada em u em relação às outras formas de energia e, por conseguinte, é por esse fato que estamos tão interessados na energia interna. Como engenheiros, ela nos oferece uma grande reserva a ser utilizada. ◀

Trabalho e Calor: Transferência de Energia entre o Sistema e as Vizinhanças

Usamos em conversas informais, do dia-a-dia, os termos *trabalho* e *calor* de várias maneiras, como, por exemplo, "Não posso ir hoje à noite ao cinema porque tenho que *trabalhar* na minha lista de termodinâmica" ou "No calor dos acontecimentos ...". Entretanto, em termodinâmica esses termos têm significados muito precisos. Ambos se referem à **transferência de energia** entre o sistema e as vizinhanças.[5] Em um sistema fechado, a transferência de energia entre o sistema e as vizinhanças só pode ser realizada através de calor ou através de trabalho. O calor está associado à dissipação de energia devido a um gradiente térmico, enquanto que todas as outras formas de transferência de energia em um sistema fechado ocorrem em forma de trabalho. Geralmente associamos trabalho a algo útil que é realizado pelo (ou sobre o) sistema. Examinaremos estes termos em mais detalhe a seguir.

Existem muitas formas de trabalho, como, por exemplo, trabalho mecânico (expansão/compressão, eixo rotatório), trabalho elétrico e trabalho magnético. O caso mais comum de trabalho na aplicação da termodinâmica em engenharia se dá quando uma força causa um deslocamento na fronteira do sistema. No caso da expansão, por exemplo, o sistema necessita empurrar as vizinhanças para fora a fim de aumentar a sua fronteira; nesse processo, ele gasta energia. Assim, o sistema troca energia com as vizinhanças em forma de trabalho. O trabalho, W, pode ser descrito matematicamente como a integral de linha da força externa, F_E, com respeito à direção de deslocamento, dx:

$$W = \int F_E \cdot dx \tag{2.6}$$

Uma vez que o trabalho se refere à transferência de energia entre o sistema e as vizinhanças, ele tem as mesmas unidades que a energia, tal como joule, erg, BTU, entre outras. Para completar a definição, precisamos escolher uma convenção de sinal para o trabalho. Neste livro, consideramos que o trabalho é positivo quando a energia é transferida das vizinhanças para o sistema, e é negativo quando a energia é transferida do sistema para as vizinhanças. A definição dada pela Equação (2.6) é consistente com esta convenção de sinal. Você deve estar ciente de que esta convenção de sinal é completamente arbitrária. Escolhemos esta convenção de sinais para sermos consistentes com a convenção atual. Entretanto, quando a primei-

[5]No estudo das ciências, é preciso ter muito cuidado ao utilizar as palavras, e também na definição de termos tais como *trabalho*, *calor* e *energia*.

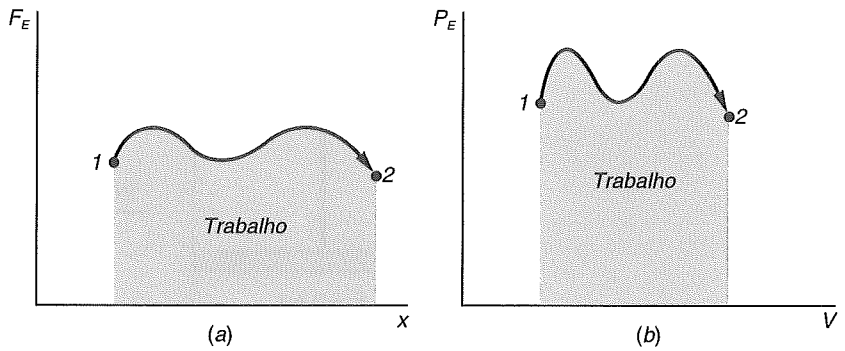


Figura 2.1 Determinação gráfica do trabalho para um sistema que realiza um processo entre os estados 1 e 2 integrando-se: (*a*) F_E versus x; (*b*) P_E versus V.

ra e a segunda leis da termodinâmica foram formuladas originalmente, no contexto da operação de máquinas a vapor, foi utilizada a convenção de sinal oposta: o trabalho do sistema nas vizinhanças foi definido como positivo (uma vez que o objetivo dos engenheiros era obter trabalho de um sistema para movimentar um trem!). Quando consultar outras referências, seja cuidadoso em observar qual foi a convenção de sinal utilizada para o trabalho, ou você pode acabar se enrolando.

Um gráfico de F_E versus x para um processo geral é apresentado na Figura 2.1*a*. O trabalho associado ao processo na Figura 2.1*a* é dado pela área sob a curva [que é equivalente a integrar graficamente a expressão na Equação (2.6)]. Se a fronteira do sistema não se move, nenhum trabalho é realizado, não importando qual a intensidade da força. Ao contrário das propriedades termodinâmicas, o trabalho em um sistema depende não só do estado inicial, 1, e do estado final, 2, do sistema, mas também do **caminho** específico percorrido. Sempre que calculamos o trabalho, temos que considerar o caminho real que o sistema percorre. Se a força externa está atuando em uma superfície de área de seção reta A, podemos reescrever a Equação (2.6) da seguinte maneira:

$$W = \int \frac{F_E}{A} \cdot \mathrm{d}(Ax) = \int P_E \mathrm{d}V \cos\theta = -\int P_E \mathrm{d}V \tag{2.7}$$

sendo P_E a pressão externa à superfície. Uma vez que os vetores correspondentes à força externa e ao deslocamento estão em direções opostas, a Equação (2.7) tem um sinal negativo. Novamente, o trabalho pode ser calculado pela área sob a curva apropriada, como mostra a Figura 2.1*b*. Se a Equação (2.7) for escrita em termos molares (J/mol), obtemos

$$w = -\int P_E \mathrm{d}v \tag{2.8}$$

A Equação (2.8) é encontrada freqüentemente em termodinâmica; o trabalho descrito por esta equação será chamado "trabalho Pv". Na escala molecular, a transferência de energia pelo trabalho Pv pode ser interpretada em termos da transferência de momento das moléculas do sistema quando estas são rebatidas pela fronteira móvel, conforme foi discutido na Seção 1.3. Uma montagem pistão–cilindro é um sistema comum que é usado para se obter trabalho (por exemplo, nos automóveis). O Exemplo 2.3 ilustra como o trabalho é calculado para tal sistema.

▶ EXEMPLO 2.3
Cálculo do Trabalho Pv em uma Montagem Pistão–Cilindro

Considere a expansão a pressão constante que é ilustrada na Figura E2.3. Inicialmente o sistema contém 1 mol do gás A, à pressão de 2 bar, ocupando um volume de 10 L. O processo de expansão é iniciado soltando-se a trava. O gás no cilindro se expande até que a pressão do gás seja igual à pressão das vizinhanças. O volume final é igual a 15,2 L. Calcule o trabalho feito pelo sistema durante esse processo.

SOLUÇÃO A quantidade de trabalho feito pode ser calculada aplicando-se a Equação (2.7):

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_E \mathrm{d}V \tag{2.7}$$

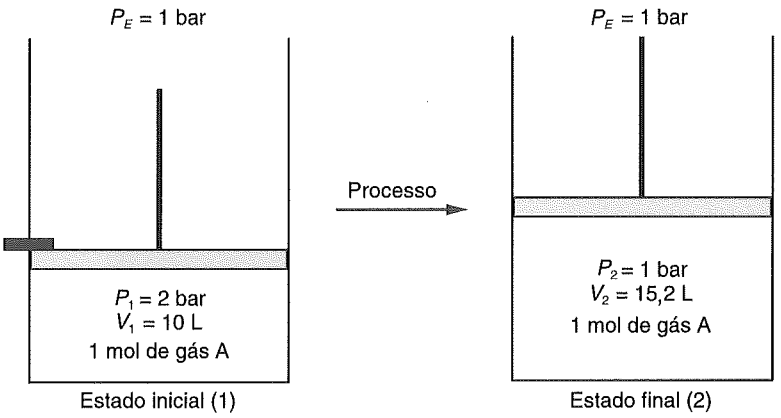


Figura E2.3 Exemplo de um processo em que a energia é transferida do sistema para as vizinhanças por meio do trabalho Pv: expansão de um gás em uma montagem pistão–cilindro. As vizinhanças são mantidas em 1 bar.

Como a pressão *externa* é constante, ela pode ser retirada da integral:

$$W = -P_E \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_E(V_2 - V_1) = -1 \text{ bar} \left[\frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}}\right](15{,}2 - 10)\text{L}\left[\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}}\right] = -520 \text{ J}$$

Neste caso, o trabalho é negativo uma vez que o sistema perde energia para as vizinhanças nesse processo. As unidades de pressão e volume foram convertidas para o sistema SI neste cálculo [1 Pa m^3 = 1 J]. ◀

O **trabalho de eixo**, W_s, é outro tipo importante de trabalho encontrado na prática da engenharia. Freqüentemente um eixo rotatório é usado para transferir energia entre o sistema e as vizinhanças. Por exemplo, considere a turbina mostrada na Figura 2.2. Essa turbina é projetada para converter a energia interna do fluido escoando em trabalho útil por meio de um eixo. Neste caso, quando o fluido passa através da turbina, ele se expande e esfria provocando a rotação do eixo na extremidade final da turbina. Um ímã colocado no final do eixo também gira. A variação do campo magnético induz um potencial elétrico que é usado para gerar uma corrente que pode carregar uma bateria e, assim, armazenar energia. Observe que, dependendo de como nós consideramos a fronteira do sistema, a transferência de energia do sistema para as vizinhanças (o trabalho de eixo) pode ser mecânica, magnética ou elétrica. Porém, em todos os casos estamos convertendo a energia interna do fluido em trabalho útil. Na verdade, quando usamos genericamente a expressão *trabalho de eixo*, esta pode representar qualquer uma dessas formas de trabalho.

Calor, Q, corresponde à transferência de energia entre o sistema e as vizinhanças quando a força motriz é fornecida por um gradiente de temperatura. A energia será transferida espontaneamente da região de temperatura alta para a região de temperatura baixa. Às ve-

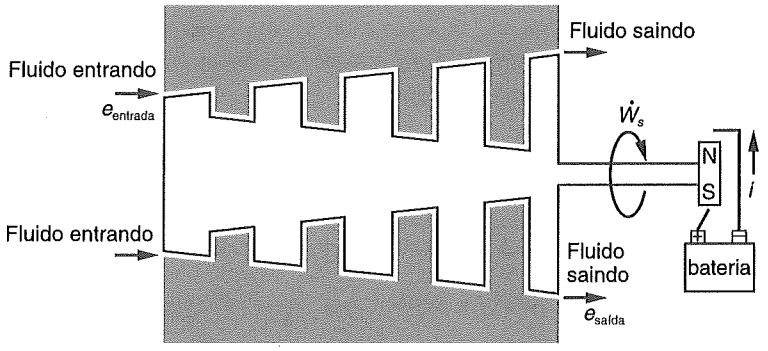


Figura 2.2 Esquema de uma turbina que converte a energia de um fluido que escoa em trabalho de eixo. O eixo rotatório é acoplado a uma bateria por meio de um ímã fixado na sua extremidade.

zes essa forma de transferência de energia faz parte de um projeto de engenharia (como o "aquecimento" de uma casa em um dia frio). Em geral, no entanto, o calor é uma forma de dissipação não-desejada da energia (como quando seu café fica frio ou seu refrigerante fica quente). Neste caso, é útil tentar isolar o sistema tão bem quanto possível para eliminar a transferência não-desejada de energia. No caso ideal, a transferência de energia em forma de calor poderia ser reduzida a zero. Esse processo é denominado processo **adiabático** ($Q = 0$). Ao contrário do trabalho, a convenção de sinal para o calor não é ambígua. Um valor positivo indica que a energia é transferida das vizinhanças para o sistema ou, em termos coloquiais, o sistema está se "aquecendo". Como alternativa, você pode pensar que um valor positivo de Q corresponde a um aumento da energia interna (ΔU) do sistema (desconsiderando o trabalho). Na Seção 2.1 estudamos os efeitos dessas variações de U sobre o sistema. Essas variações, quando levam a uma mudança na temperatura, são denominadas *calor sensível*, e quando produzem uma mudança de fase são denominadas *calor latente*. Esta nomenclatura não está totalmente correta, uma vez que estamos nos referindo às variações de energia interna do sistema e não ao "calor" que representa, mais precisamente, uma forma particular de transferência de energia através da fronteira do sistema. Entretanto, essa nomenclatura está profundamente arraigada na literatura.

Há três modos pelos quais a energia pode ser transferida devido a um gradiente de temperatura: condução, convecção e radiação. Você aprenderá a quantificar as taxas desses processos no seu curso de transferência de calor (ou de fenômenos de transporte); porém, os mecanismos básicos de cada processo serão descritos brevemente aqui. É mais fácil pensar na condução em termos de um corpo sólido. Se você expõe o lado da frente de um pedaço grosso de um vidro de quartzo, por exemplo, à temperatura T_{alta} e a parte de trás à temperatura T_{baixa}, a energia se transferirá pelo vidro. Em uma escala molecular, os fónons no lado quente (lembre-se, os fónons estão associados às vibrações nos sólidos) estarão vibrando a uma velocidade maior, ou seja, com maior energia. Porém, esses átomos estão ligados aos átomos vizinhos na rede cristalina e a região da rede que vibra com alta energia se "espalha". Com o passar do tempo, os fónons na parte da frente vibrarão menos intensamente (reduzindo-se assim a sua temperatura), enquanto os fónons na parte de trás aumentarão de energia. O resultado final é uma transferência de energia da T_{alta} para a T_{baixa}. A taxa à qual a energia se transfere por condução — ou seja, a taxa a que as vibrações na rede se espalham — é proporcional a uma propriedade dos materiais chamada de condutividade térmica, κ. O vidro não é um bom condutor; a condutividade térmica do vidro é de cerca de 42 W m^{-1} $°C^{-1}$. Por outro lado, os metais apresentam alta condução. No caso dos metais, há um mecanismo adicional para condução da energia — deslocamento dos elétrons livres da banda de valência. Um material que seja bom condutor térmico, como o cobre, pode conduzir energia uma ordem de grandeza mais rápido que o vidro, tendo uma condutividade térmica de 385 W m^{-1} $°C^{-}$. Por outro lado, a madeira é um bom isolante térmico, tendo uma condutividade térmica de aproximadamente 0,1 W m^{-1} $°C^{-1}$. Os líquidos e os gases também podem transferir energia por condução. A condutividade térmica dos líquidos tende a ser menor que a dos sólidos, e a condutividade térmica dos gases é ainda menor que a dos líquidos. Para a maioria dos líquidos, a faixa de valores típicos é de 0,06–0,6 W m^{-1} $°C^{-1}$ e, para a maioria dos gases, é de 0,01–0,07 W m^{-1} $°C^{-1}$. Você pode dar uma explicação molecular de por que os gases têm condutividade térmica muito mais baixa que os sólidos?

A convecção é outro mecanismo pelo qual a energia pode ser transferida entre o sistema e as vizinhanças em forma de calor. A convecção se refere ao caso em que ocorre um aumento da transferência de calor devido ao acoplamento com o escoamento de um fluido. Por exemplo, considere o caso de se querer esfriar um prato de sopa quente. Um modo de aumentar a transferência de energia (para que você possa tomar a sopa depressa sem queimar a língua) é soprar a sopa na colher. Este é um exemplo de convecção. Quando você sopra a sopa, o fluxo de gás carreia as moléculas quentes (que se movem a alta velocidade) e as substitui por moléculas de fluido mais frio. Assim, a diferença de temperatura entre a sopa e o gás vizinho — que é a força motriz para a transferência de energia — é maior, e o resfriamento ocorre mais depressa do que somente por meio da condução. A descrição da convecção é matematicamente mais difícil que a descrição da condução. A convecção não depende apenas das propriedades condutoras da sopa e do ar, mas também do tipo de escoamento que se estabelece.

A radiação consiste na transferência de energia através da luz. O termo luz significa todos os comprimentos de onda da radiação eletromagnética, não só da região visível. Todo objeto emite luz quando está acima do zero absoluto. Em uma escala molecular, a radiação está associada à aceleração de partículas carregadas (elétrons e núcleos) perto da superfície do objeto devido à vibração. Você já viu um pedaço de metal rubro de tão quente? Quando está vermelho, o metal na verdade está se resfriando através da emissão de fótons na região vermelha do espectro eletromagnético. Cada fóton que sai leva consigo um pouco de energia. A taxa de transferência de calor por meio da radiação é uma função da temperatura muito mais pronunciada que a condução ou a convecção. Na condução e na convecção,

$$\dot{Q} \propto T \qquad \text{(condução e convecção)} \tag{2.9}$$

mas, para a radiação,

$$\dot{Q} \propto T^4 \qquad \text{(radiação)} \tag{2.10}$$

Desse modo, a radiação se torna o modo dominante de transferência de calor a altas temperaturas.

Neste livro, vamos, em geral, agrupar todos os três modos de transferência de calor e simplesmente definir a transferência de calor de um sistema. Usamos tanto a quantidade de energia transferida, Q [J], como a taxa de energia transferida, $\dot{Q}$ [J/s ou W]. Entretanto, você deve estar atento a quais modos importantes podem estar ocorrendo.

▶ EXERCÍCIO

Considere uma panela de água fervendo. Esboce o sistema, as vizinhanças e a fronteira. Identifique todos os mecanismos de transferência de calor associados a esse sistema.

▶ 2.2 CONSTRUÇÃO DE CAMINHOS HIPOTÉTICOS

A energia interna e o volume são exemplos de propriedades termodinâmicas. As propriedades também são chamadas de **funções de estado**, uma vez que só dependem dos estados inicial e final do sistema. As propriedades são independentes do processo; ou seja, *não* dependem do caminho que o sistema percorre. Ao contrário, o calor e o trabalho são dependentes do caminho. Freqüentemente tiramos proveito dessa característica das propriedades termodinâmicas construindo caminhos hipotéticos. Temos a liberdade de escolher qualquer caminho conveniente para calcular a variação de uma determinada propriedade, desde que o sistema inicie e termine nos mesmos estados que o processo real. Se o caminho que usamos para o cálculo for de fato diferente do caminho que o sistema percorre, dizemos que o caminho é hipotético. Caminhos hipotéticos são construídos para tornar o cálculo mais fácil (ou, em alguns casos, possível!). Na verdade, a capacidade de construir caminhos hipotéticos entre os estados permite a obtenção e a organização eficiente dos dados experimentais. Em geral, um caminho é construído para que possamos usar os dados disponíveis. A maior parte da metodologia deste livro está baseada em fazer escolhas apropriadas de caminhos hipotéticos para desenvolver teoria ou obter soluções para problemas de interesse em engenharia. Não usaremos todos os possíveis caminhos que possam ser úteis. *O objetivo é fazer você reconhecer quando se pode construir um caminho termodinâmico apropriado, ser capaz de desenvolver o caminho e realizar os cálculos por conta própria.* Conseqüentemente, usaremos caminhos hipotéticos no desenvolvimento da teoria e ilustraremos os seus usos com exemplos. Porém, a maneira mais proveitosa talvez seja quando você tiver necessidade de desenvolver seus próprios caminhos ao resolver os problemas apresentados ao final dos capítulos.

Como um exemplo, suponha que queiramos calcular a variação de energia interna de um gás que vai do estado 1 para o estado 2. A Figura 2.3 mostra os estados inicial e final em um gráfico de temperatura *versus* volume. O processo real que o sistema faz está representado pela curva contínua. Entretanto, para resolver esse problema, podemos usar qualquer caminho que quisermos. Por exemplo, podemos calcular Δu para o caminho hipotético mostrado pelas retas pontilhadas na figura. Vamos aquecer o gás a um volume constante de T_1 até T_2 (etapa 1) e depois comprimi-lo isotermicamente de v_1 até v_2. Os cálculos são simplificados, pois somente uma propriedade varia de cada vez. A proposição

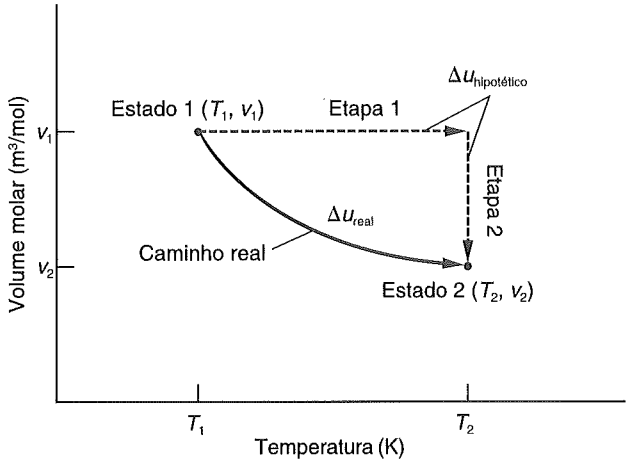


Figura 2.3 Gráfico de um processo que leva um sistema do estado 1 para o estado 2 no espaço *Tv*. São mostrados dois caminhos alternativos: o caminho real e um caminho hipotético conveniente.

adequada de caminhos hipotéticos pode transformar-se em uma tarefa criativa e na chave para a solução dos problemas.

2.3 PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

O conceito de processo reversível é crucial para o entendimento da termodinâmica. Uma definição de processos reversíveis é a seguinte:

> Um processo é **reversível** se, depois que o processo ocorrer, o sistema puder retornar ao seu estado inicial sem qualquer efeito líquido nas vizinhanças. Isto só ocorre quando a força motriz for infinitesimalmente pequena.

Veremos que, para realizar um processo reversível, temos que ser capazes de inverter a direção do processo em qualquer ponto, indo na direção oposta através de uma mudança infinitesimal na *força motriz*. Para um processo ser reversível, não pode haver atrito. Usamos *força motriz* como uma expressão genérica que representa algum tipo de influência para um sistema mudar. Se um gás sofre um processo de expansão, devemos poder reverter o processo *em qualquer ponto* e comprimi-lo, simplesmente por meio de uma mudança infinitesimal da força no pistão. Por exemplo, quando examinamos o processo apresentado na Figura E2.3, percebemos que essa condição não pode ser realizada. Se o pistão está na metade do seu caminho para cima, seria necessário mais que uma força infinitesimal para reverter seu deslocamento e começar a comprimir o gás; assim, chamamos o processo descrito na Figura E2.3 de *irreversível*. Neste caso consideramos a força porque é a *força motriz* para o trabalho mecânico, ou seja, a transferência de momento. Igualmente, quando aquecemos um gás temos que ser capazes de inverter o processo em qualquer ponto e resfriá-lo só mudando a temperatura infinitesimalmente. A diferença de temperatura é a *força motriz* para a transferência de energia.

Os processos estritamente reversíveis não existem na vida real, pois só podem ser realizados pela mudança da força motriz de um processo de uma quantidade infinitesimal. (Talvez um pêndulo seja o que mais se aproxime.) Esses processos representam uma *idealização*. Eles representam um caso-limite, ou seja, um processo que é executado de forma perfeita. Porém, em engenharia esses tipos de idealização são bastante úteis. Por exemplo, é útil saber quanto trabalho podemos obter de um sistema se um processo puder ser executado reversivelmente. Esse valor representaria o que melhor podemos fazer. Podemos comparar então com o que *realmente* fazemos, e assim avaliar se devemos envidar esforços para melhorar o processo. A boa prática da engenharia consiste em verificar onde centralizar os esforços quando se está resolvendo um problema real.

Os processos reais não são reversíveis. Eles têm atrito e são realizados com *forças motrizes* finitas. Tais processos são denominados processos **irreversíveis**. Em um processo irre-

versível, quando o sistema retorna ao seu estado inicial, as vizinhanças têm que ser alteradas. O trabalho obtido em um processo irreversível sempre é menor do que aquele obtido na idealização de um processo reversível. Por quê?

Para ajudar a solidificar essas idéias abstratas, um exemplo concreto é ilustrativo. Vamos comparar o valor do trabalho em seis processos. Denominaremos esses processos de A até F. Três processos (A, C e E) requerem a expansão isotérmica de um conjunto pistão–cilindro entre os mesmos estados: estado 1 e estado 2. Os outros três (B, D e F) consistem no processo oposto, compressão isotérmica entre o estado 2 e o estado 1. Um processo isotérmico é a conseqüência de um caso-limite no qual a transferência de calor com as vizinhanças é rápida. Poderíamos fazer uma análise semelhante para processos adiabáticos, nos quais não há qualquer transferência de energia em forma de calor entre o sistema e as vizinhanças. O processo A é ilustrado na Figura 2.4. O sistema contém 1 mol de gás ideal puro. Uma massa de 1020 kg repousa no pistão. As vizinhanças estão à pressão atmosférica. O volume molar no estado 1 pode ser encontrado a partir da área (0,1 m^2) e da altura (0,4 m):

$$v_1 = \left(\frac{Az}{n}\right)_1 = 0{,}04\left[\frac{m^2}{mol}\right] \tag{2.11}$$

Uma vez que o pistão está originalmente em repouso, a pressão dentro do pistão pode ser determinada através de um balanço de forças:

$$P_1 = \frac{mg}{A} + P_{atm} = 2\,[\text{bar}] \tag{2.12}$$

Estas duas propriedades fixam completamente o estado inicial. O estado 1 está identificado no diagrama Pv na Figura 2.4. O processo A é iniciado removendo-se a massa de 1020 kg. A pressão do pistão é agora maior que aquela exercida pelas vizinhanças, e o gás dentro do pistão se expande. O processo de expansão continua até que uma vez mais as pressões se equilibram. O pistão volta, então, ao repouso no estado 2, cuja pressão é dada por

$$P_2 = P_{atm} = 1\,[\text{bar}] \tag{2.13}$$

A lei de gás ideal aplicada a esse processo isotérmico fornece

$$Pv = \text{const} \tag{2.14}$$

O volume do estado 2 é dado então por

$$v_2 = \frac{P_1 v_1}{P_2} = 0{,}08\left[\frac{m_3}{mol}\right] \tag{2.15}$$

O estado 2 está fixado agora e também é identificado na Figura 2.4. Para calcular o trabalho, temos que considerar a pressão "externa" contra a qual o gás tem que se expandir [veja Equação (2.8) e a discussão]. O pistão só começa a se mover quando o bloco de 1020 kg é removido. Conseqüentemente, a qualquer volume maior que 0,04 m^3, a pressão externa é somente a da atmosfera. O caminho da *pressão externa* versus o volume está ilustrado na Figura 2.4. Observe que *não* estamos dizendo qual é a pressão *no* sistema, mas estamos ilustrando graficamente qual é a pressão externa contra a qual o gás se expande.

Para determinar o trabalho, aplicamos a Equação (2.8):

$$w = -\int_{v_1}^{v_2} P_E dv = -P_{atm}\int_{v_1}^{v_2} dv = -4000\,[\text{J/mol}] \tag{2.16}$$

O mesmo resultado pode ser encontrado a partir da área sob a curva no diagrama Pv na Figura 2.4. O sinal negativo indica que 4 kJ de trabalho são *cedidos* pelo sistema por conta desse processo de expansão.

Em nossa análise, idealizamos o processo para parar precisamente onde existe o equilíbrio de forças. Na verdade, o pistão pode sofrer oscilações amortecidas em seu caminho na direção da sua posição de repouso final no estado 2. Neste caso, a energia cinética do pistão faz com ele exceda sua posição de equilíbrio final, levando-o a um volume molar maior que 0,08 [m^3/mol]. Uma vez além desse volume, a pressão no sistema será menor que a pressão

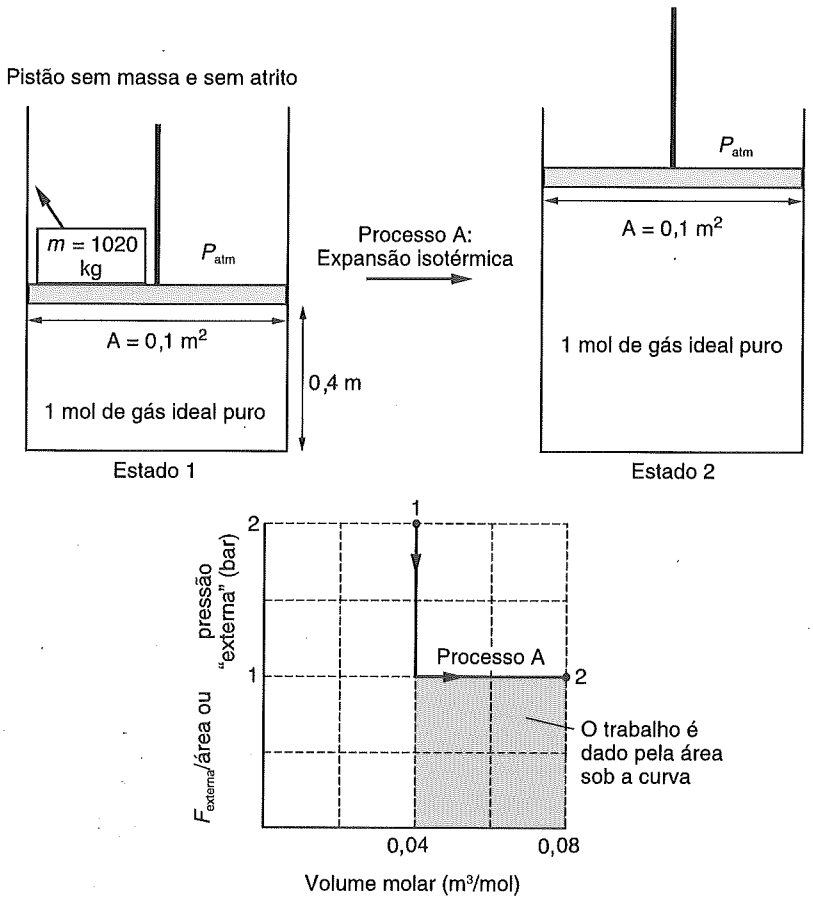


Figura 2.4 Esquema de um processo de expansão isotérmica (processo A). O gráfico correspondente ao processo em um diagrama $P_E v$ é mostrado na parte inferior.

das vizinhanças. Em algum ponto, o movimento cessa e o pistão inverte a direção, de volta à posição de equilíbrio. Ele pode ultrapassar novamente a posição de equilíbrio, conduzindo a um volume molar menor que 0,08 [m³/mol], onde é novamente invertido e então se expande, e assim por diante. Esse processo conterá inevitavelmente um mecanismo dissipativo de atrito que faz o pistão ficar em repouso no estado 2. Desde que a pressão externa seja a mesma durante essas oscilações, a contribuição das expansões e das contrações oscilantes para o trabalho se cancelará exatamente, conduzindo ao mesmo valor que foi calculado pela Equação (2.16).[6,7] Neste livro, vamos ignorar o comportamento oscilatório desses tipos de processos e considerar a aproximação mais simples em que o sistema não excede seu estado de equilíbrio final. Embora seja só uma aproximação do comportamento real, esta simplificação mostra-se útil na medida em que nos possibilita comparar processos irreversíveis com processos reversíveis.

Queremos agora calcular o trabalho necessário para comprimir o gás do estado 2 de volta ao estado 1. Esse processo é ilustrado na Figura 2.5 e é denominado processo B. No processo B, colocamos a massa de 1020 kg de volta no pistão, inicialmente no estado 2. A pressão externa excede agora a pressão do gás iniciando o processo de compressão. O pistão desloca-se para baixo até que as pressões se equilibrem, no estado 1. O gráfico da pressão externa *versus* o volume molar é representado na Figura 2.5. Neste caso, a pressão externa consiste nas contribuições do bloco e da atmosfera. Novamente, não estamos representando a pres-

[6]Admitimos que toda a dissipação de energia ocorre dentro do sistema.
[7]Por outro lado, se não houvesse mecanismo dissipativo, o pistão oscilaria para sempre. Sua energia cinética poderia ser atribuída à diferença de força entre a pressão do sistema e a pressão externa.

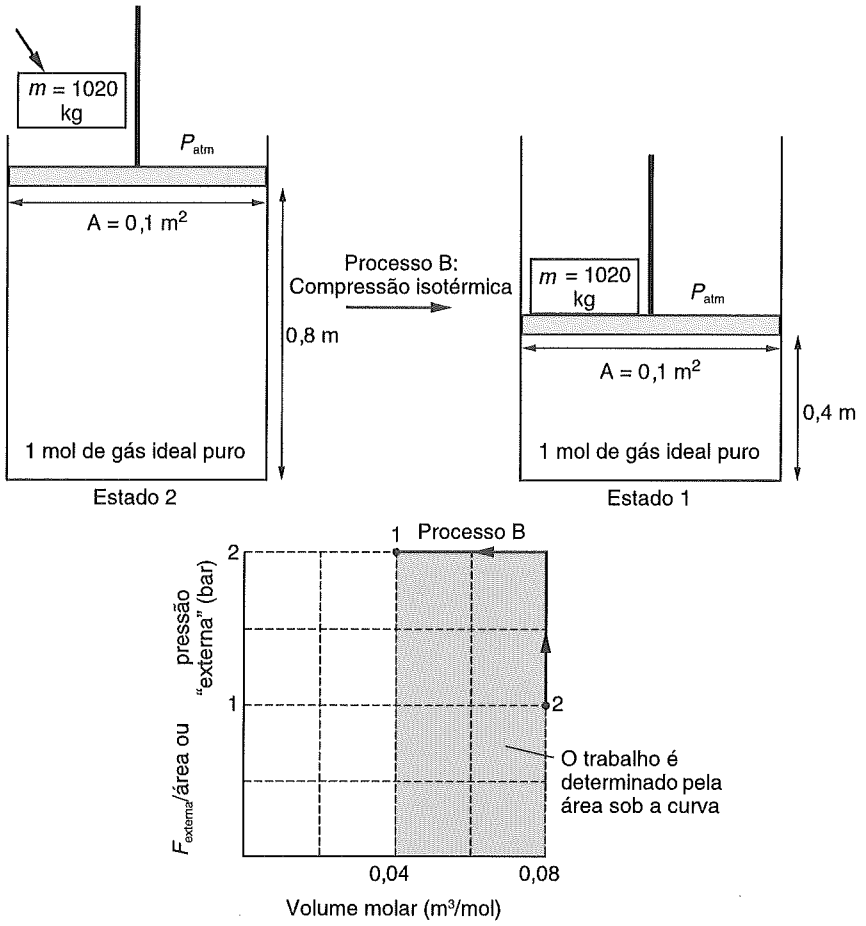


Figura 2.5 Esquema de um processo de compressão isotérmica (processo B). O gráfico correspondente ao processo em um diagrama $P_E v$ é mostrado na parte inferior.

são do sistema neste gráfico, mas a força por área que atua sobre o pistão. O trabalho é determinado através da Equação (2.8):

$$w = -\int_{v_2}^{v_1} P_E \mathrm{d}v = -\left(P_{\mathrm{atm}} + \frac{mg}{A}\right)\int_{v_2}^{v_1} \mathrm{d}v = 8000\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}\right] \tag{2.17}$$

Esse valor também pode ser determinado a partir da área sob a curva. Comparando o processo A com o processo B, vemos que o trabalho em comprimir o pistão de volta para o estado 1 é maior do que o trabalho na expansão do pistão para o estado 2. A diferença de trabalho (8000 − 4000 = 4000 [J]) em ir do estado 1 para o estado 2 e voltar para o estado 1 resulta em um "efeito líquido sobre as vizinhanças". Examinando nossa definição de processo reversível, vemos que os processos A e B são irreversíveis.

A seguir, examinaremos novamente a expansão do estado 1 para o estado 2 (processo C) e a compressão do estado 2 para o estado 1 (processo D), mas agora vamos usar duas massas de 510 kg em vez de uma massa de 1020 kg. A expansão é realizada como se segue: o sistema está originalmente no estado 1 quando a primeira massa de 510 kg é removida. Isto faz o gás se expandir para um estado intermediário a uma pressão de 1,5 bar e um volume molar de 0,053 m³/mol. A segunda massa de 510 kg é então removida, completando-se a expansão para o estado 2. Esses três estados são mostrados no diagrama Pv na Figura 2.6. O processo de expansão é denominado processo C e segue as setas do estado 1 para o estado intermediário e depois para o estado 2. O trabalho que o sistema cede para as vizinhanças é dado por

$$w = -\int_{v_1}^{v_2} P_E \mathrm{d}v = -\left[\left(P_{\mathrm{atm}} + \frac{\frac{m}{2}g}{A}\right)\int_{v_1}^{v_{\mathrm{int}}} \mathrm{d}v + P_{\mathrm{atm}}\int_{v_{\mathrm{int}}}^{v_2} \mathrm{d}v\right] = -4667\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}\right] \tag{2.18}$$

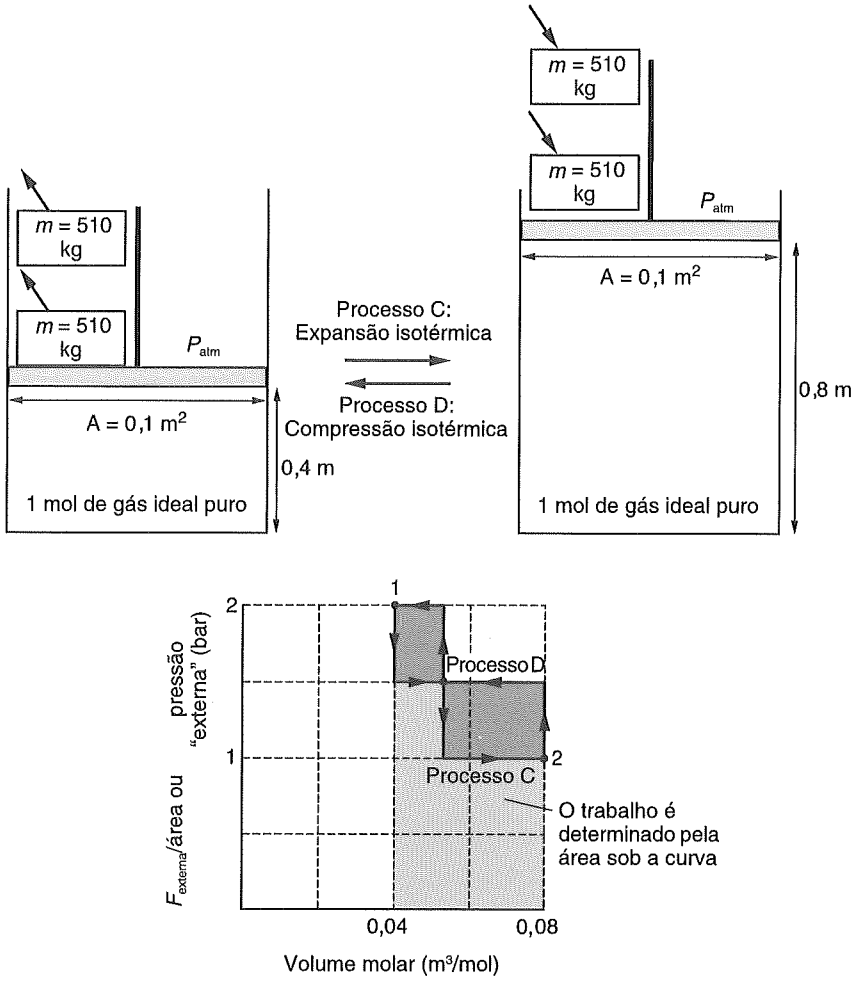


Figure 2.6 Esquema dos processos isotérmicos, em duas etapas, de expansão (processo C) e de compressão (processo D). O gráfico correspondente aos processos no diagrama $P_E v$ é mostrado na parte inferior da figura.

Novamente, o trabalho pode ser determinado graficamente a partir da área sob a curva. O processo C é "melhor" que o processo A, pois nos permite extrair mais trabalho do sistema. Queremos obter o maior trabalho possível a partir de um sistema (o trabalho *sai* do sistema).

O processo de compressão é o oposto da expansão. Com o sistema no estado 2, um bloco de 510 kg é colocado no pistão de modo que este comprime até o estado intermediário e, em seguida, é colocado o segundo bloco. O trabalho é determinado por

$$w = -\int_{v_2}^{v_1} P_E \mathrm{d}v = -\left[\left(P_{\mathrm{atm}} + \frac{\frac{m}{2}g}{A}\right)\int_{v_2}^{v_{\mathrm{int}}} \mathrm{d}v + \left(P_{\mathrm{atm}} + \frac{mg}{A}\right)\int_{v_{\mathrm{int}}}^{v_1} \mathrm{d}v\right] = 6667\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}\right] \tag{2.19}$$

Em analogia com o processo de expansão, o processo D é "melhor" que o processo B, pois gasta menos trabalho para comprimir o sistema de volta para o estado 1. Quando tivermos que ceder trabalho *para* um sistema, queremos que ele seja tão pequeno quanto possível. Porém, ainda se gasta mais trabalho comprimindo do estado 2 para o estado 1 do que obtivemos na expansão, de modo que esses processos ainda são irreversíveis.

Fizemos "melhor" os processos de expansão e compressão quando dividimos a massa de 1020 kg em duas partes. Provavelmente faríamos melhor dividindo-a em quatro partes, e melhor ainda dividindo-a em oito partes, e assim por diante. Se quisermos fazer o melhor possível, podemos dividir a massa de 1020 kg em muitas unidades "diferenciais" e retirá-las uma de cada vez na expansão ou colocá-las uma de cada vez na compressão. Esses processos

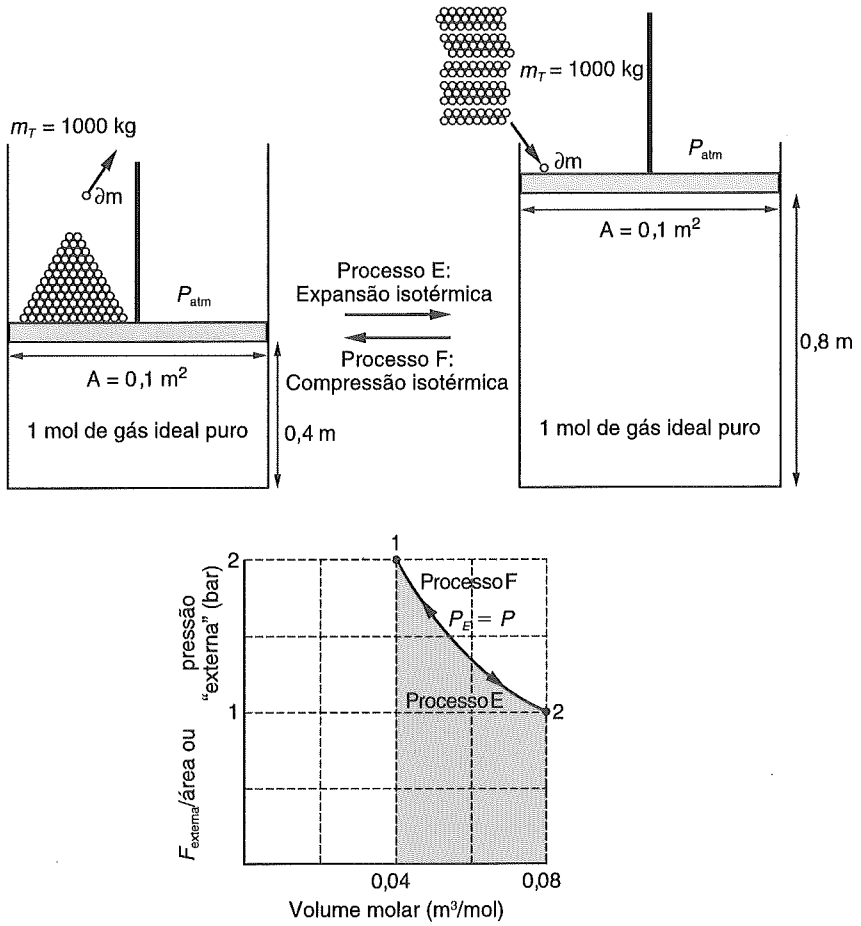


Figura 2.7 Esquema dos processos isotérmicos, em etapas infinitesimais, de expansão reversível (processo E) e de compressão reversível (processo F). O gráfico correspondente aos processos no diagrama $P_E v$ é mostrado na parte inferior da figura.

são os processos denominados E e F, respectivamente, e estão ilustrados na Figura 2.7. A cada etapa diferencial, a pressão do sistema não está mais que $\partial mg/A$ diferente da pressão externa. Assim, como uma boa aproximação

$$P = P_{\mathrm{E}} \tag{2.20}$$

Os caminhos dos processos estão ilustrados no diagrama Pv na Figura 2.7. Para determinar o trabalho, integramos sobre a pressão externa. Porém, como a pressão externa é igual à pressão do sistema, obtemos

$$w = -\int_{v_1}^{v_2} P_E \mathrm{d}v = -\int_{v_1}^{v_2} P \mathrm{d}v = -\int_{v_1}^{v_2} \frac{P_1 v_1}{v} \mathrm{d}v = P_1 v_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = -5545\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}\right] \tag{2.21}$$

De modo semelhante, o trabalho de compressão é

$$w = -\int_{v_1}^{v_2} P_E \mathrm{d}v = -\int_{v_2}^{v_1} P \mathrm{d}v = -\int_{v_2}^{v_1} \frac{P_1 v_1}{v} \mathrm{d}v = P_1 v_1 \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right) = 5545\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}\right] \tag{2.22}$$

Nos processos E e F, podemos retornar ao estado 1 fornecendo a mesma quantidade de trabalho que obtivemos do sistema no processo de expansão. Conseqüentemente, podemos ir do estado 1 para o estado 2 e de volta ao estado 1 sem produzir um efeito líquido nas vizinhanças. Da nossa definição vemos que estes processos são **reversíveis**. Em um processo reversível, nunca estamos mais que ligeiramente fora do equilíbrio. A qualquer ponto durante a expansão, podemos inverter o processo e comprimir o pistão adicionando massas

diferenciais em vez de removê-las. Além disso, obtemos mais trabalho da expansão reversível do que das expansões irreversíveis. Analogamente, a compressão reversível nos custa menos trabalho que os processos irreversíveis. O caso reversível representa o limite do que é possível no mundo real — ele nos dá o trabalho máximo que podemos obter a partir do sistema ou o trabalho mínimo que temos de fornecer para o sistema! Além disso, *somente* em um processo reversível é que podemos substituir a pressão do sistema pela pressão externa.

Por que obtemos menos trabalho a partir do sistema na expansão irreversível (processo A) do que na expansão reversível (processo E)? O trabalho é uma forma de energia transferida entre o sistema e as vizinhanças. Neste caso, quando as moléculas de gás colidem e são refletidas no pistão, a variação de momento dessas moléculas, ao longo de z, considerando-as antes e depois de uma colisão, é determinada pelo movimento do pistão. Essa variação de momento com o tempo representa a energia líquida transferida entre o sistema e as vizinhanças; ou seja, o trabalho. A expansão irreversível, o processo A, nunca tem uma massa sobre o pistão; assim, as moléculas do gás estão colidindo com algo "menor" e não transferirão tanta energia. Por outro lado, no processo de compressão irreversível, a massa no pistão é maior do que no processo reversível correspondente. Portanto, cede mais energia para aquelas moléculas e custa mais trabalho. Os fãs de beisebol podem traçar uma analogia com o tamanho do bastão. Quanto mais pesado o bastão, mais energia pode ser transferida para a bola. Quanto maior a força que o pistão exerce em uma determinada molécula quando ela é refletida pelo pistão, mais a velocidade da molécula aumentará e maior será a sua energia cinética. Se somarmos todas as moléculas, veremos que a transferência líquida de energia (o trabalho) é maior.

Podemos comparar a quantidade de trabalho envolvida em um processo irreversível com a de um processo reversível definindo o fator de eficiência, η. Para um processo de expansão, comparamos quanto trabalho de fato obtemos a partir do sistema para o processo ideal, reversível. Assim, a eficiência da expansão, η_{exp}, é

$$\eta_{exp} = \frac{w_{irrev}}{w_{rev}} \tag{2.23}$$

Por exemplo, a eficiência do Processo A seria

$$\eta_{exp} = \frac{w_A}{w_E} = \frac{-4000}{-5545} = 0{,}72 \tag{2.24}$$

sendo que w_i representa o trabalho do processo i. Logo, dizemos que o processo A é 72% eficiente. Por outro lado, para determinar a eficiência de um processo de compressão, η_{com}, comparamos o trabalho reversível com o trabalho que de fato foi cedido:

$$\eta_{comp} = \frac{w_{rev}}{w_{irrev}} \tag{2.25}$$

Por exemplo, a eficiência do processo B seria

$$\eta_{comp} = \frac{w_F}{w_B} = \frac{5545}{8000} = 0{,}69 \tag{2.26}$$

ou seja, 69% eficiente. Em ambos os casos, as eficiências são definidas de modo que, se pudermos operar um processo reversivelmente, teremos 100% de eficiência, enquanto que os processos reais são menos eficientes. Nossa estratégia para os processos reais, irreversíveis, muitas vezes consiste em resolver um problema para o processo idealizado, reversível e, então, corrigir para as irreversibilidades usando um determinado fator de eficiência.

▶ 2.4 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA PARA SISTEMAS FECHADOS

Balanços Integrais

Nesta seção, consideramos os balanços de energia para sistemas fechados. Na próxima seção, serão abordados os sistemas abertos. A Figura 2.8 mostra em forma esquemática um sistema fechado que sofre um processo a partir do estado inicial 1 até o estado final 2. Nesta

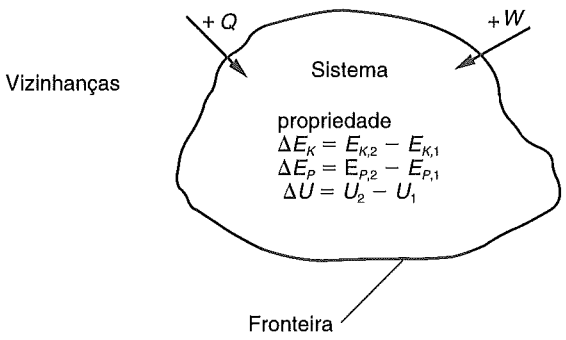


Figura 2.8 Ilustração de um sistema fechado e convenções de sinal para o calor e o trabalho. São consideradas todas as três formas de energia.

figura, estão delineados o sistema, as vizinhanças e a fronteira. Em um sistema fechado, a massa não pode ser transferida através da fronteira do sistema. Existem duas maneiras pelas quais é possível exprimir a quantidade de material no sistema — através da massa ou através do mol. Cada uma dessas maneiras pode ser conveniente. Para uma espécie pura ou uma mistura de composição constante, as duas maneiras são equivalentes e podem ser interconvertidas usando-se a massa molecular. Quando abordarmos sistemas que sofrem reação química, devemos tomar cuidado. Apesar de a massa total ser conservada, o número de moles ou a massa de um determinado componente pode mudar. Na ausência de reação química, o número de moles permanece constante:

$$n_1 = n_2 \tag{2.27}$$

Uma vez que a massa não pode entrar ou sair de um sistema fechado, a variação de energia dentro do sistema (Δ = final − inicial) é igual à energia transferida, a partir das vizinhanças, em forma de calor ou de trabalho. A Figura 2.8 também ilustra a convenção de sinal que definimos para o calor e para o trabalho, ou seja, positivo para transferência de energia das vizinhanças para o sistema. Escrevendo a seguir a primeira lei em termos quantitativos, temos:[8]

$$\begin{Bmatrix}\text{variação de}\\ \text{energia no}\\ \text{sistema}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\text{energia transferida}\\ \text{das vizinhanças}\\ \text{para o sistema}\end{Bmatrix}$$

$$\underbrace{\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P}_{\substack{\textit{propriedade:}\\ \text{só depende dos}\\ \text{estados 1 e 2}}} = \underbrace{Q + W}_{\substack{\text{depois do}\\ \textit{caminho}}} \tag{2.28}$$

As propriedades do lado esquerdo da Equação (2.28) só dependem dos estados inicial e final. Pode-se calculá-las utilizando o caminho real ou qualquer caminho hipotético que tenhamos criado. Os termos do lado direito são dependentes do processo e tem que ser usado o caminho real percorrido pelo sistema.

Como a composição de um sistema fechado permanece constante (exceto quando houver reação química), podemos reescrever a Equação (2.28) usando variáveis intensivas dividindo-a pelo número total de moles:[9]

$$\Delta u + \Delta e_K + \Delta e_P = q + w \tag{2.29}$$

---

[8]Calor e trabalho já se referem à quantidade de energia transferida; conseqüentemente, estaria errado escrever ΔQ ou ΔW. Reservamos o Δ para a função de estado que só depende do estado inicial e final do sistema.

[9]Vamos escrever as equações de balanço em termos molares utilizando as propriedades termodinâmicas intensivas apropriadas. Por exemplo, a energia interna será u [J/mol]. Você deve ser capaz de converter qualquer equação para uma base mássica que usa a propriedade específica correspondente, como, por exemplo, $\hat{u}$ [J/kg].

Freqüentemente negligenciamos as energias cinética e potencial macroscópicas. Neste caso, as formas extensivas e intensivas dos balanços de energia de sistemas fechados são dadas por

$$\Delta U = Q + W \tag{2.30}$$

e

$$\Delta u = q + w \tag{2.31}$$

respectivamente.

Balanços Diferenciais

Se a transferência de energia a partir das (ou para as) vizinhanças varia quando o processo avança, a primeira lei tem que ser escrita para cada etapa diferencial no tempo durante o processo. Soluções numéricas são obtidas pela integração do balanço de energia diferencial resultante. Formas comuns do balanço de energia sobre um elemento diferencial podem ser escritas em analogia com as equações já apresentadas,

$$\begin{aligned} dU + dE_K + dE_P &= \delta Q + \delta W \quad \text{extensiva } [\text{J}] \\ du + de_K + de_P &= \delta q + \delta w \quad \text{intensiva } [\text{J/mol}] \end{aligned} \tag{2.32}$$

ou, desprezando-se as energias cinética e potencial,

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \quad \text{extensiva } [\text{J}] \\ du &= \delta q + \delta w \quad \text{intensiva } [\text{J/mol}] \end{aligned} \tag{2.33}$$

Usamos a diferencial exata d com os termos de energia para indicar que eles só dependem dos estados final e inicial; ao contrário, usamos a diferencial inexata δ com o calor e o trabalho para nos lembrarmos de que temos que indicar o caminho percorrido quando integramos para obter essas grandezas.

Os balanços de energia anteriores são freqüentemente diferenciados em relação ao tempo, obtendo-se

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} + \frac{dE_K}{dt} + \frac{dE_P}{dt} &= \dot{Q} + \dot{W} \quad \text{extensiva } [\text{W}] \\ \frac{du}{dt} + \frac{de_K}{dt} + \frac{de_P}{dt} &= \dot{q} + \dot{w} \quad \text{intensiva } [\text{W/mol}] \end{aligned} \tag{2.34}$$

em que a taxa de transferência de calor e a taxa de trabalho [J/s ou W] são representadas por um ponto em cima da variável correspondente. Novamente, desprezaremos as energias cinética e potencial, de modo que

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= \dot{Q} + \dot{W} \quad \text{extensiva } [\text{W}] \\ \frac{du}{dt} &= \dot{q} + \dot{w} \quad \text{intensiva } [\text{W/mol}] \end{aligned} \tag{2.35}$$

▶ EXERCÍCIO

Considere os seis processos representados nas Figuras 2.4 até 2.7. Quanto calor é transferido em cada caso? Você pode explicar a diferença em relação ao fator de eficiência?

▶ 2.5 A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA PARA SISTEMAS ABERTOS

Em sistemas abertos, a massa pode entrar ou sair do sistema. Um sistema aberto genérico com dois fluxos de entrada e dois fluxos de saída é mostrado na Figura 2.9. Ao construir as equações de balanço, é conveniente discutir as taxas: as taxas de fluxo molar [mol/s], as taxas de fluxo de massa [kg/s] e as taxas de transferência de energia [J/s ou W]. Temos que estar

atentos à massa total do sistema, uma vez que ela pode mudar com o tempo. No caso geral de muitos fluxos *entrando* e muitos fluxos *saindo*, temos de levar em conta todos os fluxos que *entram* e todos os fluxos que *saem*. Consideramos inicialmente a conservação da massa em uma base molar, para um sistema em que não existem reações. O acúmulo do número de moles no sistema é igual à diferença entre a taxa total de moles que entram e a taxa total de moles que saem. Assim, o balanço de moles pode ser escrito:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{sis} = \sum_{entrada} \dot{n}_{entrada} - \sum_{saída} \dot{n}_{saída} \tag{2.36}$$

sendo $\dot{n}$ a vazão molar de entrada [mol/s]. Para um fluxo que escoa através de uma área de seção reta A, à velocidade $\vec{V}$, a vazão molar pode ser escrita como:

$$\dot{n} = \frac{A\vec{V}}{v} \tag{2.37}$$

O balanço de energia para um sistema aberto contém todos os termos associados a um balanço de energia para um sistema fechado, mas também temos que levar em conta a variação de energia no sistema associada a todas as seções de entrada e de saída. Para alcançar esse objetivo, consideraremos o caso do sistema aberto ilustrado na Figura 2.9. Esse sistema aberto tem dois fluxos de entrada e dois fluxos de saída; porém, os balanços desenvolvidos aqui serão válidos para qualquer número de entradas ou de saídas. Vejamos a contribuição para o balanço de energia do fluxo de entrada simbolizado como fluxo 1. Comparada à análise do sistema fechado, que realizamos na Seção 2.4, existem dois caminhos adicionais pelos quais a energia pode ser transferida a partir das vizinhanças. Em primeiro lugar, as moléculas que fluem para dentro do sistema transportam a sua própria energia; em geral, a forma mais importante de energia é a interna, u_{in}, mas os fluxos que escoam também podem ter energia cinética (macroscópica), $(e_K)_{entrada}$, e energia potencial, $(e_p)_{entrada}$, associadas. Em segundo lugar, o fluxo de entrada acrescenta energia ao sistema fornecendo-lhe trabalho, que é denominado **trabalho de fluxo**. O trabalho de fluxo é o trabalho que o fluido de entrada tem que fazer sobre o sistema para deslocar o fluido que se encontra no sistema de modo a poder entrar. Isto pode ser visualizado colocando-se um pistão imaginário na frente do material que está para entrar no sistema, tal como descrito na Figura 2.9. O pistão imaginário atua como o pistão real mostrado na Figura 2.5. Portanto, a taxa de trabalho exercida pelo fluido ao entrar no sistema é dada por

$$(\dot{W}_{fluxo})_{entrada} = -P_{entrada}A_{entrada}\frac{dx}{dt} = P_{entrada}A_{entrada}\vec{V}_{entrada} = P_{entrada}\dot{n}_{entrada}v_{entrada} \tag{2.38}$$

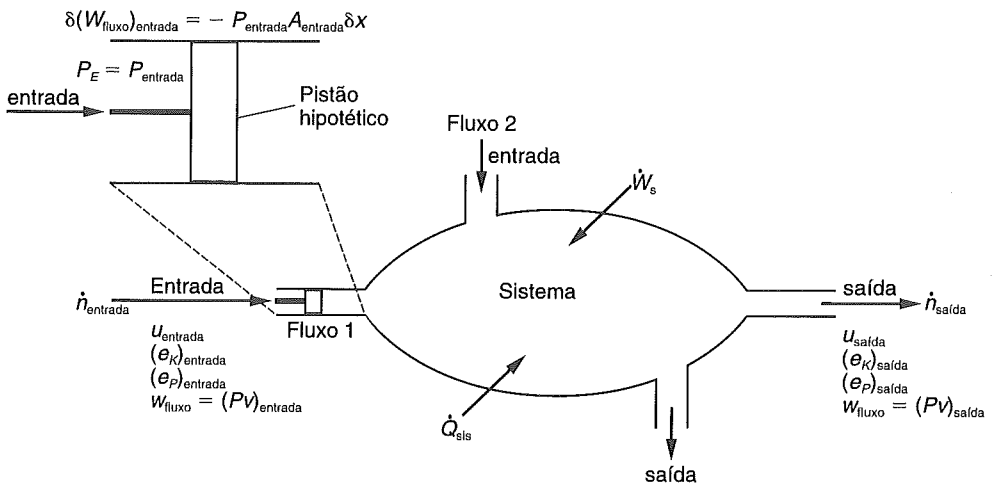


Figura 2.9 Esquema de um sistema aberto com dois fluxos de entrada e dois fluxos de saída. O pistão mostrado no desenho é hipotético; ilustra o fato de que o trabalho de fluxo está sempre associado ao escoamento do fluido para dentro ou para fora do sistema.

em que a Equação (2.37) foi usada. Fixamos $P_E = P_{entrada}$ e eliminamos o sinal negativo, uma vez que a direção da velocidade é oposta ao vetor normal ao pistão. Se dividirmos pela vazão molar, podemos escrever o trabalho de fluxo em forma intensiva:

$$(w_{fluxo})_{entrada} = \frac{(\dot{W}_{fluxo})_{entrada}}{\dot{n}_{entrada}} = P_{entrada}\, v_{entrada} \tag{2.39}$$

Concluímos que o trabalho de fluxo de qualquer fluxo de entrada é dado pelo termo $(Pv)_{entrada}$.

Por meio de um argumento semelhante, podemos mostrar que o trabalho de fluxo para qualquer fluxo de saída é dado por

$$(\dot{W}_{fluxo})_{saída} = -\dot{n}_{saída} P_{saída} v_{saída} \tag{2.40}$$

Podemos escrever a transferência de energia total devida ao trabalho no sistema em termos do trabalho de eixo, W_s, e do trabalho de fluxo, do seguinte modo:

$$\dot{W} = \dot{W}_{eixo} + \dot{W}_{fluxo} = \left[\dot{W}_s + \sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}\ (Pv)_{entrada} + \sum_{saída} \dot{n}_{saída}(-Pv)_{saída}\right] \tag{2.41}$$

O trabalho de eixo é representativo do trabalho *útil* que é obtido do sistema. Enquanto eixos são usados geralmente para obter trabalho a partir de um sistema aberto, como discutimos anteriormente, $\dot{W}_s$ representa genericamente qualquer modo possível de se obter trabalho útil; portanto, não inclui o trabalho de fluxo! O trabalho de fluxo não fornece uma fonte de potência; é apenas o "custo" de se empurrar o fluido para dentro ou para fora do sistema aberto.

Podemos incluir agora os novos modos pelos quais a energia pode ser trocada entre o sistema e as vizinhanças em nosso balanço de energia para sistemas abertos. No caso geral de muitos fluxos de *entrada* e muitos fluxos de *saída*, temos que considerar todas as seções de *entrada* e todas as de *saída*. Inicialmente, consideramos um sistema no estado estacionário; ou seja, *não* há acúmulo de energia ou de massa no sistema com o tempo. O equilíbrio de energia é escrito como [em termos de taxa, em analogia com a Equação (2.35)]:

$$0 = \underbrace{\sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}(u + e_K + e_P)_{entrada}}_{\text{energia fluindo para dentro do sistema com os fluxos de entrada}} - \underbrace{\sum_{saída} \dot{n}_{saída}(u + e_K + e_P)_{saída}}_{\text{energia fluindo para fora do sistema com os fluxos de saída}}$$

estado estacionário

$$+ \dot{Q} + \left[\dot{W}_s + \underbrace{\sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}(Pv)_{entrada}}_{\text{trabalho de fluxo devido aos fluxos de entrada}} + \underbrace{\sum_{saída} \dot{n}_{saída}(-Pv)_{saída}}_{\text{trabalho de fluxo devido aos fluxos de saída}}\right]$$

Rearrumando, obtemos

$$0 = \sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}\ [(u + Pv) + e_K + e_P]_{entrada} - \sum_{saída} \dot{n}_{saída}[(u + Pv) + e_K + e_P]_{saída} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.42}$$

Os fluxos de entrada que sempre fluem para dentro de sistemas abertos têm termos associados à energia interna e ao trabalho de fluxo; portanto, é conveniente agrupar esses termos (de modo que não nos esqueçamos de algum). Chamamos a isto **entalpia**, h[J/mol]:

$$h \equiv u + Pv \tag{2.43}$$

Uma vez que u, P e v são propriedades termodinâmicas, essa nova grandeza, a entalpia, também é uma propriedade desse tipo. Assim, a energia adicional associada ao fluxo de entrada é dada por $h_{entrada}$ [bem como $(e_K)_{entrada}$ e $(e_p)_{entrada}$]. O termo $h_{entrada}$ inclui a energia interna do fluxo e o trabalho de fluxo que ele adiciona para entrar no sistema. De modo semelhante, a

combinação da energia interna e do trabalho de fluxo transferidos para fora do sistema, como resultado dos fluxos de saída, é dada por $h_{\text{saída}}$. Em suma, os balanços de energia em **estado estacionário** podem ser escritos como:

$$0 = \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_{\text{entrada}}(h + e_K + e_P)_{\text{entrada}} - \sum_{\text{saída}} \dot{n}_{\text{saída}}(h + e_K + e_P)_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.44}$$

Nos casos em que **as energias cinética e potencial (macroscópicas)** podem ser desprezadas, o balanço global de energia para o estado estacionário fornece

$$0 = \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_{\text{entrada}} h_{\text{entrada}} - \sum_{\text{saída}} \dot{n}_{\text{saída}} h_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.45}$$

Outra forma útil de balanço de energia para sistemas abertos aplica-se às condições de **estado não-estacionário**. Por exemplo, o estado não-estacionário é importante na partida do equipamento, quando o mesmo "esquenta". No caso em que os fluxos de entrada e saída permanecem constantes com o tempo, o balanço de energia do estado não-estacionário torna-se

$$\left(\frac{dU}{dt} + \frac{dE_K}{dt} + \frac{dE_P}{dt}\right)_{\text{sis}} = \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_{\text{entrada}}(h + e_K + e_P)_{\text{entrada}} - \sum_{\text{saída}} \dot{n}_{\text{saída}}(h + e_K + e_P)_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.46}$$

Em casos em que podemos **desprezar as energias cinética e potencial (macroscópicas)**, o balanço global de energia para o estado não-estacionário é dado por:

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{\text{sis}} = \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_{\text{entrada}} h_{\text{entrada}} - \sum_{\text{saída}} \dot{n}_{\text{saída}} h_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.47}$$

Nas Equações (2.46) e (2.47), o lado esquerdo representa o acúmulo de energia dentro do sistema. Não há trabalho de fluxo associado a esse termo; conseqüentemente, a propriedade adequada é U. Por outro lado, os dois primeiros termos do lado direito levam em conta a energia que flui para dentro e para fora do sistema, respectivamente. Esses termos têm que levar em conta a energia interna e o trabalho de fluxo dos escoamentos. Neste caso, h é apropriada. Vale a pena você gastar um momento e voltar a pensar no uso de U e h, descritos anteriormente. Isto evitará que você cometa muitos enganos ao longo do percurso!

Como a energia interna de um gás ideal só depende de T, a aplicação da definição de entalpia fornece

$$h_{\text{gás ideal}} = u + Pv = u + RT = f(\text{somente da } T) \tag{2.48}$$

desde que $Pv = RT$ para um gás ideal. Portanto, da mesma maneira que a energia interna, a entalpia de um gás ideal depende somente de T.

▶ EXERCÍCIO

(a) Simplifique as Equações (2.44) e (2.46) para o caso de um fluxo de entrada e um fluxo de saída.
(b) Quais são as maneiras para se determinar h de um sistema?
(c) Para o balanço de energia descrito na Equação (2.46), quais os termos que correspondem ao acúmulo, à energia que entra, à energia que sai?

▶ EXEMPLO 2.4
Cálculo do Trabalho a Partir da Primeira Lei

Vapor de água entra em uma turbina com uma vazão mássica de 10 kg/s. A pressão de entrada é de 100 bar e a temperatura de entrada é de 500°C. A saída contém vapor saturado a 1 bar. Calcule a potência (em kW) gerada pela turbina, em estado estacionário.

SOLUÇÃO O balanço de energia no estado estacionário, em termos de propriedades específicas (em base mássica), é escrito em analogia com a Equação (2.45):

$$0 = \sum_{\text{entrada}} \dot{m}_{\text{entrada}} \hat{h}_{\text{entrada}} - \sum_{\text{saída}} \dot{m}_{\text{saída}} \hat{h}_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{E2.4A}$$

Para uma turbina, existe um fluxo de entrada e um fluxo de saída. Além disso, a dissipação de calor é desprezível, pois $\dot{Q} << \dot{W}_s$. Se simbolizarmos o fluxo de entrada como "1" e o fluxo de saída como "2", a Equação (E2.4A) torna-se:

$$0 = \dot{m}_1 \hat{h}_1 - \dot{m}_2 \hat{h}_2 + \dot{W}_s \tag{E2.4B}$$

No estado estacionário, o balanço de massa pode ser escrito como:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \tag{E2.4C}$$

A substituição da Equação (E2.4C) pela Equação (E2.4B) fornece:

$$\dot{W}_s = \dot{m}\left(\hat{h}_2 - \hat{h}_1\right) \tag{E2.4D}$$

Podemos obter valores para a entalpia específica a partir das tabelas de vapor. Para o estado 2, usamos vapor de água saturado a 1 bar (= 100 kPa):

$$\hat{h}_2 = 2675{,}5 \text{ [kJ/kg]}$$

enquanto o estado 1 é vapor de água superaquecido a 500°C e 100 bar (= 10 MPa):

$$\hat{h}_1 = 3373{,}6 \text{ [kJ/kg]}$$

A substituição desses valores numéricos na Equação (E2.4D) fornece

$$\dot{W}_s = 10 \text{ [kg/s]}(2675{,}5 - 3373{,}6) \text{ [kJ/kg]} = -6981 \text{ [kW]}$$

Assim, esta turbina gera aproximadamente 7 MW de potência. Observe o sinal negativo, que indica que estamos obtendo trabalho útil do sistema. Essa potência é equivalente à que é liberada por aproximadamente 70 automóveis correndo simultaneamente. ◀

▶ EXEMPLO 2.5
Cálculo da Temperatura Final para um Processo Transiente

Vapor de água a 10 MPa e 450°C está fluindo em um tubo, como mostra a Figura E2.5A. Um tanque evacuado está conectado a esse tubo por meio de uma válvula. A válvula é aberta e o tanque é cheio com vapor de água até a pressão de 10 MPa, quando então a válvula é fechada. O processo é realizado adiabaticamente.

(**a**) Determine a temperatura final do vapor de água no tanque.
(**b**) Explique por que a temperatura final no tanque não é igual à temperatura do vapor que escoa no tubo.

SOLUÇÃO (**a**) Este problema pode ser resolvido de várias maneiras. Vamos inicialmente fazer a resolução considerando a fronteira fixa ilustrada na Figura (E2.5A). Em seguida, apresentaremos uma solução alternativa considerando o sistema com uma fronteira móvel.

Análise do Estado Não-Estacionário

Para o sistema mostrado na Figura E2.5A, temos que usar um balanço de energia em *estado não-estacionário,* uma vez que a massa e a energia dentro do tanque (sistema) aumentam com o tempo. Vamos definir o estado inicial do tanque (vazio) como estado 1 e o estado final (cheio até 10 MPa) como estado 2. O fluxo de vapor que flui para dentro será simbolizado como "entrada".

A conservação da massa pode ser escrita em analogia com a Equação (2.36). Uma vez que há vapor entrando e não existe vapor saindo, temos que

$$\left(\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{sis}} = \dot{m}_{\text{entrada}}$$

Separando as variáveis e integrando, temos

$$\int_{m_1=0}^{m_2} \mathrm{d}m = \int_0^t \dot{m}_{\text{entrada}}\,\mathrm{d}t$$

Como o estado 1 tem para m o valor 0, obtemos

$$m_2 = \int_0^t \dot{m}_{\text{entrada}}\,\mathrm{d}t \tag{E.2.5A}$$

O balanço de energia não-estacionário, em unidades de massa (específico), é escrito em analogia com a Equação (2.47):

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{sis}} = \dot{m}_{\text{entrada}}\hat{h}_{\text{entrada}} - \cancel{\dot{m}_{\text{saída}}\hat{h}_{\text{saída}}}^{\,0} + \cancel{\dot{Q}}^{\,0} + \cancel{\dot{W}_s}^{\,0}$$

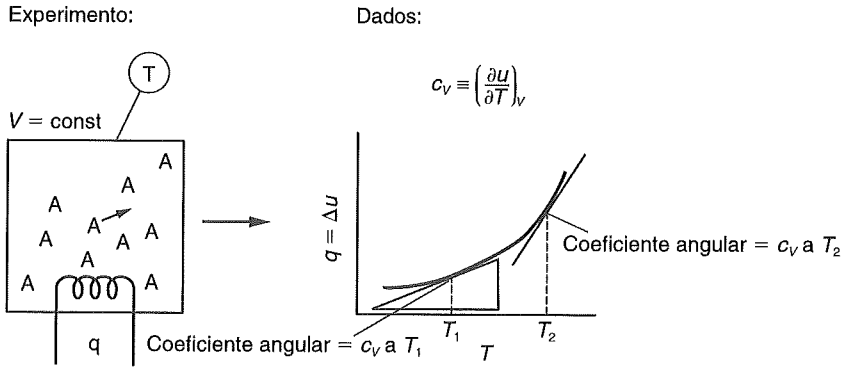
volume constante. Esta informação é obtida freqüentemente em forma de capacidade calorífica (ou calor específico). Analogamente, a dependência de h em relação à temperatura, usada para determinar Δh, pode ser determinada pelos valores de capacidade calorífica tabelados. Portanto, dados de capacidade calorífica são cruciais nesta metodologia de resolução de problemas. Nesta seção, vamos analisar como as capacidades caloríficas são determinadas experimentalmente e como elas são tabeladas.

Para medir a capacidade calorífica a um volume constante, c_V, pode-se usar uma montagem experimental, tal como a mostrada em linhas gerais na Figura 2.10*a*. Este sistema fechado consiste na substância pura A dentro de um recipiente rígido. O recipiente é conectado a uma fonte de calor (neste caso, um aquecedor a resistência) e está bem isolado. O experimento é conduzido da seguinte maneira: quando uma quantidade conhecida de calor, q, é fornecida através do aquecedor resistivo, a temperatura, T, do sistema é medida. Quando o calor é fornecido, as moléculas de A se movimentam mais rapidamente e a temperatura aumenta. Um conjunto de dados típicos para a substância pura A também é mostrado na Figura 2.10*a*. Como podemos "sentir" o resultado do fornecimento de calor através do termopar, esse tipo de variação de energia é denominado *calor sensível*. Esta montagem é conhecida como *calorímetro de volume constante*. Uma vez que não há trabalho feito nesse processo, podemos aplicar a primeira lei [Equação (2.31)] para este sistema, obtendo

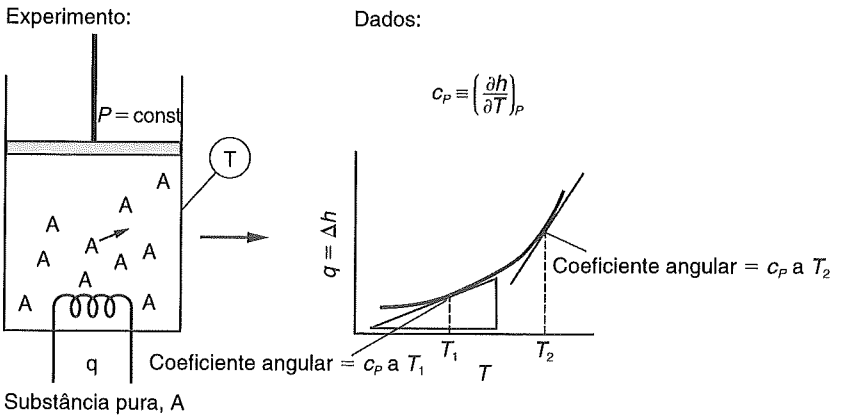
$$\Delta u = q \qquad \text{sistema fechado, } V \text{ const.} \tag{2.49}$$

Observe que, na Figura 2.10*a*, o montante de calor fornecido está localizado no eixo y e a temperatura medida está no eixo x. Porém, a Equação (2.49) mostra que a entrada de calor é idêntica a Δu. Definimos a capacidade calorífica a volume constante, c_V, como

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{2.50}$$



(*a*) Calorímetro a Volume Constante: Determinação de c_V



(*b*) Calorímetro a Pressão Constante: Determinação de c_P

Figura 2.10 Esquemas da determinação experimental da capacidade calorífica. (*a*) calorímetro a volume constante para se obter c_v; (*b*) calorímetro a pressão constante para se determinar c_p.

Conseqüentemente, o coeficiente angular da curva nos dá a capacidade calorífica a qualquer temperatura. Nesses dados, a capacidade calorífica em T_1 é menor que em T_2. Em geral, a capacidade calorífica varia com T. Obtendo o coeficiente angular dessa curva como uma função da temperatura, temos

$$c_v = c_v(T) \tag{2.51}$$

Podemos então ajustar os dados a uma expressão polinomial da forma:

$$c_v = a + BT + CT^2 + DT^{-2} + ET^3 \tag{2.52}$$

Os parâmetros a, B, C, D e E são, então, tabulados e podem ser usados a qualquer instante em que queiramos saber como a energia interna da substância A varia com a temperatura a volume constante. Podemos então determinar Δu por integração:

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v \mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} \left[a + BT + CT^2 + DT^{-2}\right]\mathrm{d}T \tag{2.53}$$

Considere um gás ideal. A Equação (2.50) mostra que, se aumentarmos T, aumentamos u. O aumento da energia interna com a temperatura é quantificado pela capacidade calorífica de acordo com a Equação (2.53). Quanto mais energia ele ganha, maior a c_V. Em um nível molecular, podemos querer saber como esse aumento de energia se manifesta. O aumento da energia cinética molecular com a temperatura, e, portanto, de u, pode ser associado a três maneiras pelas quais as moléculas podem obter energia cinética. A primeira está relacionada com o movimento de centro-de-massa das moléculas no espaço. No Capítulo 1, vimos que a distribuição de Maxwell-Boltzmann caracteriza as velocidades das moléculas a uma determinada temperatura. Essa energia translacional contribui com $kT/2$ por molécula (ou $RT/2$ por mol) para a energia cinética em cada uma das direções em que a molécula se move. Como as moléculas se movimentam pelo espaço em três direções, o movimento translacional contribui com $3RT/2$ por mol para a energia interna das moléculas. A contribuição do movimento translacional para c_V, dada pela derivada da energia interna em relação à temperatura, é $3R/2$. Na verdade, esse é o valor da capacidade calorífica de gases monoatômicos.[10]

Em moléculas diatômicas e poliatômicas os modos rotacionais e vibracionais também contribuem para a energia cinética do sistema. Exceto a temperaturas extremamente baixas, a energia cinética adicional devida ao movimento rotacional para moléculas lineares e não-lineares é RT e $3RT/2$ por mol, respectivamente. A energia cinética devida à vibração é muito mais interessante, pois está relacionada com os níveis de energia quantizados específicos da molécula. A distribuição desses níveis depende da temperatura. Para relacionar os modos vibracionais com a energia cinética correspondente, precisaríamos recorrer à mecânica quântica. Não abordaremos formalmente este problema aqui; porém, é útil perceber que a dependência da capacidade calorífica em relação à temperatura, indicada pela Equação (2.52), se manifesta no modo vibracional. A baixa temperatura, a contribuição vibracional vai a zero e a capacidade calorífica é dada somente pelos modos translacional e rotacional. A temperatura alta, em que o movimento vibracional está completamente ativo, a contribuição é R por mol. Em suma, a c_V pode ser atribuída à estrutura molecular e aos modos pelos quais cada substância exibe energia cinética translacional, rotacional e vibracional.

As capacidades caloríficas dos gases, líquidos e sólidos podem ser obtidas dessa maneira; porém, a capacidade calorífica só deve ser usada para variações de temperatura que ocorram dentro da mesma fase. Quando ocorre uma mudança de fase, o calor latente também tem que ser considerado, como discutimos rapidamente.

A capacidade calorífica a pressão constante, c_p, é medida de maneira semelhante, só que o gás A não é mantido dentro de um recipiente rígido, mas o sistema pode se expandir quando é aquecido para manter a pressão constante. Uma representação idealizada (simplificada) da montagem experimental para medir c_P é mostrada na Figura 2.10*b*. Embora o dispositivo real possa parecer diferente, esta representação é em termos da montagem pistão–cilindro

[10]Exceto a temperaturas muito altas quando os elétrons ocupam estados excitados.

que examinamos previamente. Como o sistema está realizando agora trabalho Pv quando se expande, o balanço de energia contém um termo para o trabalho:

$$\Delta u = q + w = q - P\Delta v \tag{2.54}$$

Logo, a Equação (2.54) pode ser reescrita como

$$\Delta u + \Delta(Pv) = q \tag{2.55}$$

uma vez que, a uma pressão constante, $\Delta P = 0$, e

$$\Delta(Pv) = P\Delta v + v\Delta P = P\Delta v \tag{2.56}$$

Aplicando a definição de entalpia [Equação (2.43)], obtemos:

$$\Delta h = q \qquad \text{sistema fechado, } P \text{ const.} \tag{2.57}$$

Conseqüentemente, neste caso, um balanço de energia nos diz que o calor fornecido a pressão constante é exatamente igual à variação da propriedade termodinâmica, da entalpia. Portanto, definimos a capacidade calorífica a pressão constante como

$$c_P \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \tag{2.58}$$

Novamente, dados típicos para a substância A são apresentados na Figura 2.10*b* e podem ser ajustados à forma polinomial:

$$c_P = A + BT + CT^2 + DT^{-2} + ET^3 \tag{2.59}$$

No Apêndice A.2 encontram-se valores dos parâmetros A, B, C, D e E para alguns gases ideais. Nesse apêndice encontram-se informações sobre as capacidades caloríficas de alguns líquidos e sólidos, a pressão constante.

Lembre-se de que "construímos" a propriedade entalpia para levar em conta a energia interna e o trabalho de fluxo para os fluxos que escoam para dentro e para fora de sistemas abertos. Porém, examinando-se a Equação (2.57) percebe-se um segundo uso habitual para a entalpia. Em geral, essa equação é válida para sistemas fechados a P constante. Neste caso, ela responde pela variação da energia interna e do trabalho Pv quando a fronteira do sistema se desloca a fim de manter a pressão constante. Em ambos os casos, a propriedade h acopla a energia interna e o trabalho. *Portanto, experiências que são feitas adequadamente em sistemas fechados a P constante são discutidas com base na propriedade termodinâmica entalpia.* Por exemplo, o balanço energético de uma reação química, denominada *entalpia de reação*, é dado em termos da propriedade Δh_{rxn}. Desse modo, o calor medido experimentalmente pode ser relacionado diretamente com uma propriedade termodinâmica.

Comparando a Figura 2.10*a* com a Figura 2.10*b*, podemos determinar a diferença entre c_V e c_P para as diferentes fases da matéria. Se a substância A está na fase líquida ou sólida, seu aquecimento faz com que sua expansão de volume deva ser relativamente pequena; ou seja, os volumes molares de líquidos e sólidos não variam muito com a temperatura. Conseqüentemente, o pistão representado na Figura 2.10*b* não se moverá significativamente e o valor do trabalho na Equação (2.54) será pequeno, em comparação com q. Portanto, as Equações (2.58) e (2.50) são aproximadamente equivalentes e, em conseqüência,[11]

$$c_P \approx c_v \qquad \text{líquidos e sólidos} \tag{2.60}$$

Por outro lado, a expansão de volume de um gás será significativa. No caso de um gás ideal, podemos obter a relação entre c_P e c_V aplicando a lei do gás ideal à definição de c_P da seguinte maneira:

$$c_P \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial(u + Pv)}{\partial T}\right]_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial RT}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + R \tag{2.61}$$

[11]A relação entre c_P e c_V de líquidos voltará a ser vista no Capítulo 5, Problemas 5.9 e 5.10.

visto que $Pv = RT$ para um gás ideal. Porém, para um gás ideal, a energia interna *só* depende da temperatura; ou seja, a única variação da energia molecular é na energia cinética correspondente. Logo,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{2.62}$$

Substituindo a Equação (2.62) em (2.61), obtemos:

$$c_P = c_v + R \qquad \text{para os gases ideais} \tag{2.63}$$

Os valores da capacidade calorífica dos gases quase sempre são dados para o estado de gás ideal. Assim, ao fazer cálculos que usam esses dados, você tem que escolher um caminho hipotético no qual a variação de temperatura ocorre quando o gás se comporta idealmente.

Para muitos gases, os dados de capacidade calorífica são, muitas vezes, informados em termos da capacidade calorífica média, $\bar{c}_p$. O uso de $\bar{c}_p$ elimina a necessidade da integração e torna mais simples o mecanismo de resolução do problema. Como o próprio nome sugere, a capacidade calorífica média é a média de c_P entre duas temperaturas. Em geral, ela é dada entre 298 K e uma determinada temperatura, T. Logo, a variação de entalpia se torna

$$\Delta h = \bar{c}_P(T - 298) \tag{2.64}$$

Resolvendo para $\bar{c}_p$, obtém-se

$$\bar{c}_P = \frac{\int_{298}^{T} c_p \mathrm{d}T}{T - 298} \tag{2.65}$$

Observe que a Equação (2.65) também é, por definição, a média matemática da função contínua c_p à temperatura entre 298 K e T.

▶ EXEMPLO 2.6
Cálculos da Entrada de Calor Usando Fontes de Dados Distintas

Considere o aquecimento de 2 moles de vapor de 200°C e 1 MPa até 500°C e 1 MPa. Calcule a entrada de calor necessária usando os dados a seguir:
(**a**) Capacidade calorífica
(**b**) Tabelas de vapor

SOLUÇÃO (**a**) Como este processo ocorre a pressão constante, o sistema se expandirá com o aumento de T. Conforme a discussão anterior, a entalpia é a propriedade adequada para se calcular a entrada de calor. Em termos extensos, a Equação (2.57) pode ser escrita como

$$Q = n\Delta h$$

Se admitimos que a água é um gás ideal, usamos os valores da capacidade calorífica dados no Apêndice A.2 para calcular Δh:

$$\frac{C_P^{\text{gás ideal}}}{R} = A + BT + DT^{-2} = 3{,}470 + 1{,}450 \times 10^{-3}T + \frac{0{,}121 \times 10^5}{T^2}$$

Usando a definição de capacidade calorífica, obtemos a seguinte expressão a ser integrada:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p \mathrm{d}T = R \int_{473}^{773} \left[A + BT + DT^{-2}\right] \mathrm{d}T$$

Integrando

$$\Delta h = R\left[AT + \frac{B}{2}T^2 - \frac{D}{T}\right]_{473}^{773}$$

Substituindo os valores numéricos:

$$\Delta h = 8{,}314\Big[3{,}470(300) + 0{,}725 \times 10^{-3}(773^2 - 473^2) - 0{,}121 \times 10^5\left(\frac{1}{773} - \frac{1}{473}\right)\Big] = 10{,}991\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$$

e

$$Q = n\Delta h = 21{,}981\ [\text{J}]$$

(b) A partir das tabelas de vapor, Apêndice B.2:

$$\hat{h}_1(\text{a 1 MPa}, 200°\text{C}) = 2827{,}9\,[\text{kJ/kg}]$$
$$\hat{h}_2(\text{a 1 MPa}, 500°\text{C}) = 3478{,}4\,[\text{kJ/kg}]$$

Logo,
$$\Delta\hat{h} = \hat{h}_2 - \hat{h}_1 = 650{,}5\,[\text{kJ/kg}]$$

Como as tabelas de vapor nos dão a entalpia específica, temos que multiplicar pela massa. Assim, temos que usar a massa molecular da água, $MW_{H_2O} = 0{,}018$ [kg/mol]:

$$Q = m\Delta\hat{h} = (2\,[\text{mol}])\,(0{,}018\,[\text{kg/mol}])\,(650{,}5\,[\text{kJ/kg}])(10^3\,[\text{J/kJ}]) = 23.418\,[\text{J}]$$

A resposta do item (b) é aproximadamente 6% maior que a do item (a). A 1 MPa, a água não é um gás ideal; na verdade, existem interações intermoleculares atrativas. A energia extra necessária no item (b) corresponde à energia necessária para afastar as moléculas de água umas das outras. Aprenderemos mais sobre esses assuntos no Capítulo 4. ◀

▶ EXEMPLO 2.7
Determinação da Capacidade Calorífica Média do Ar

Use os dados disponíveis no Apêndice A.2 para calcular a capacidade calorífica média, $\overline{c}_p$, do ar entre $T_1 = 298$ K e $T_2 = 300$ até 1000 K, a intervalos de 100 K.

SOLUÇÃO Usando a definição de $\overline{c}_p$ a partir da Equação (2.65):

$$\overline{c}_P = \frac{\Delta h}{(T - 298)} = \frac{\int_{298}^{T} c_p \mathrm{d}T}{T - 298} \tag{E2.7A}$$

Pode-se integrar a capacidade calorífica em relação à temperatura usando os parâmetros contidos no Apêndice A.2:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p \mathrm{d}T = R\int_{298}^{T} [A + BT + DT^{-2}]\mathrm{d}T = R\left[AT + \frac{B}{2}T^2 - \frac{D}{T}\right]_{298}^{T} \tag{E2.7B}$$

em que, no caso do ar,

$$A = 3{,}355, \qquad B = 0{,}575 \times 10^{-3} \quad \text{e} \quad D = -0{,}016 \times 10^{5} \tag{E2.7C}$$

A solução da Equação (E2.7A), utilizando-se (E2.7B) e (E2.7C), é apresentada a intervalos de 100 K na Tabela E2.7. ◀

▶ EXEMPLO 2.8
Cálculo do Calor por Meio da Capacidade Calorífica Média do Ar

Você precisa preaquecer um fluxo de ar, que flui em estado estacionário a 10 mol/min, de 600 K até 900 K. Determine a taxa de calor necessária usando os dados de capacidade calorífica do Exemplo 2.7.

SOLUÇÃO Este processo ocorre no estado estacionário com um fluxo de entrada e um fluxo de saída; conseqüentemente, a Equação (2.44) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$0 = \dot{n}_1(h + \cancel{e_K}^{0} + \cancel{e_P}^{0})_1 - \dot{n}_2(h + \cancel{e_K}^{0} + \cancel{e_P}^{0})_2 + \dot{Q} + \cancel{\dot{W}_s}^{0}$$

TABELA E2.7 Valores Calculados da Capacidade Calorífica Média do Ar a Temperaturas Diferentes

T [K]	Δh [J/mol]	$T - 298$	$\overline{c}_p$ [J/(mol K)]
300	58,35	2	**29,17**
400	3003,93	102	**29,45**
500	6001,75	202	**29,71**
600	9049,59	302	**29,97**
700	12146,51	402	**30,22**
800	15292,02	502	**30,46**
900	18485,87	602	**30,71**
1000	21727,89	702	**30,95**

em que fixamos as energias cinética e potencial macroscópicas e o trabalho de eixo em zero. Um balanço molar conduz a

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = \dot{n}_{ar}$$

de modo que o balanço da primeira lei se simplifica para

$$\dot{Q} = \dot{n}_{ar}(h_{900} - h_{600}) = \dot{n}_{ar}[(h_{900} - h_{298}) - (h_{600} - h_{298})] \quad \text{(E2.8A)}$$

em que h_{900} é a entalpia do ar a 900 K, h_{600} é a entalpia a 600 K e h_{298} é a entalpia a 298 K. A Equação (E2.8A) foi reescrita para usarmos a definição de capacidade calorífica média dada pela Equação (2.65):

$$(h_{900} - h_{298}) = \bar{c}_{P,900}(900 - 298) \quad \text{(E2.8B)}$$

$$(h_{600} - h_{298}) = \bar{c}_{P,600}(600 - 298) \quad \text{(E2.8C)}$$

Substituindo as Equações (E2.8B) e (E2.8C) em (E2.8A) e usando os valores da Tabela E2.7, obtemos

$$\dot{Q} = \dot{n}\Delta h = 10[30{,}71(900 - 298) - 29{,}97(600 - 298)] = 94.363\ [\text{J/min}] \quad ◀$$

▶ EXEMPLO 2.9
Pistão–Cilindro Preso em uma Mola

O ar está contido dentro de uma montagem pistão–cilindro, como mostra a Figura E2.9A. A área da seção reta do pistão é 0,1 m². Inicialmente o pistão está a 1 bar e 25°C, 10 cm acima da base do cilindro. Neste estado, a mola não exerce qualquer força sobre o pistão. O sistema é então reversivelmente aquecido a 100°C. Quando é comprimida a mola, exerce uma força sobre o pistão de acordo com

$$F = -kx$$

sendo $k = 50.000$ [N/m] e x o deslocamento com relação à sua posição de equilíbrio.

(a) Determine o trabalho feito.
(b) Determine o calor transferido.

SOLUÇÃO (a) Como o processo é reversível, a pressão do sistema sempre está em equilíbrio com a pressão externa e o trabalho feito é determinado por

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V \quad \text{(E2.9A)}$$

Podemos traçar um diagrama esquemático para determinar o balanço de todas as forças que atuam no pistão, como mostra a Figura E2.9B.

O deslocamento da mola, x, pode ser escrito em termos da variação de volume:

$$x = \frac{V - V_1}{A} = \frac{\Delta V}{A}$$

sendo $\Delta V = V - V_1$. Podemos então igualar a força por área que atua em cada lateral do pistão, obtendo

$$P = P_{ext} + \frac{kx}{A} = P_{ext} + \frac{k\Delta V}{A^2} \quad \text{(E2.9B)}$$

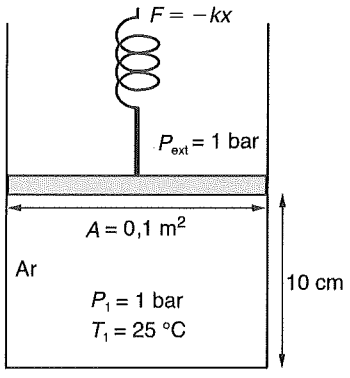


Figura E2.9A Montagem pistão–cilindro com uma mola presa ao pistão. Observa-se o estado inicial do sistema para o Exemplo 2.9.

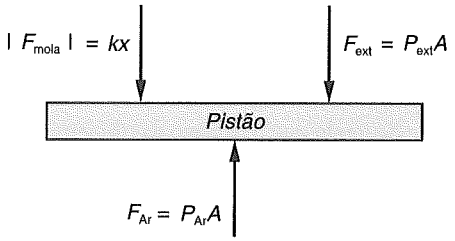


Figura E2.9B Esquema das forças que atuam sobre o pistão da Figura E2.9A quando o gás se expande.

Substituindo a Equação (E2.9B) em (E2.9A) e integrando, obtém-se

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}dV - \int_{0}^{\Delta V=(V_2-V_1)} \frac{k\Delta V}{A^2}\mathrm{d}(\Delta V) = -P_{ext}(V_2 - V_1) - \frac{k(V_2 - V_1)^2}{2A^2} \qquad \text{(E2.9C)}$$

Para resolver a Equação (E2.9C), temos que determinar V_2. A aplicação da lei do gás ideal fornece

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = \frac{V_2}{T_2}\left(P_{ext} + \frac{k(V_2 - V_1)}{A^2}\right)$$

Resolvendo esta equação quadrática para V_2, obtemos

$$V_2 = 0{,}00116\ [\mathrm{m}^3]$$

que pode ser substituído na Equação (E2.9C), para se obter

$$W = -166\ [\mathrm{J}]$$

(b) Para determinar o calor transferido durante esse processo, podemos aplicar a primeira lei a este sistema fechado:

$$\Delta U = Q + W \qquad \text{(E2.9D)}$$

A variação de energia interna é dada por

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v\mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} (c_P - R)\mathrm{d}T = R\int_{T_1}^{T_2} [(A-1) + BT + DT^{-2}]\mathrm{d}T$$

$$= R\left[(A-1)T + \frac{B}{2}T^2 - \frac{D}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

Os parâmetros da capacidade calorífica do ar podem ser encontrados no Apêndice A.2:

$$A = 3{,}355, \qquad B = 0{,}575 \times 10^{-3} \qquad \text{e} \quad D = -0{,}016 \times 10^{5}$$

Assim,

$$\Delta u = 1.580\ [\mathrm{J/mol}]$$

e

$$\Delta U = n\Delta u = \left(\frac{P_1V_1}{RT_1}\right)\Delta u = 638\ [\mathrm{J}]$$

Podemos obter agora o calor transferido a partir da Equação (E2.9D):

$$Q = \Delta U - W = 803\ [\mathrm{J}]$$ ◀

Calor Latente

Quando uma substância sofre uma mudança de fase, a variação na energia interna associada a essa transformação é significativa (veja Seção 2.1). Precisamos quantificar essa energia se quisermos aplicar a primeira lei a um processo que envolve uma mudança de fase. Assim

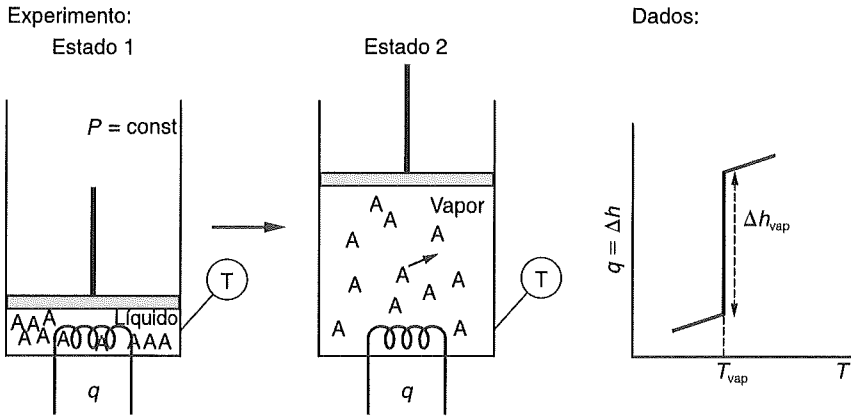


Figura 2.11 Esquema da determinação experimental da entalpia de vaporização.

como as capacidades caloríficas, a energia característica envolvida em uma determinada mudança de fase é registrada com base nos dados mensuráveis acessíveis.

Por exemplo, considere a vaporização de um líquido. Líquidos são mantidos unidos pelas forças de atração entre as moléculas. Para vaporizar um líquido, temos que fornecer bastante energia para superar as forças de atração. Uma montagem experimental típica pode ser vista esquematicamente na Figura 2.11. Uma determinada quantidade de substância líquida A é colocada em um sistema fechado bem isolado a pressão constante. Uma quantidade mensurável de calor é fornecida até que toda a substância A se torne vapor. Escolhemos um sistema a pressão constante, como descrito na Figura 2.11, pois a temperatura permanece constante durante a mudança de fase. O exame da Equação (2.57) mostra que, se medirmos o *calor* absorvido quando A muda de fase, ele é igual à entalpia do vapor menos a entalpia do líquido. Assim sendo, a expressão para se descrever a variação de entalpia durante uma transição de fase a pressão constante é o *calor latente*. Este é chamado de "latente" porque não podemos "sentir" a entrada de calor através da detecção da variação de temperatura, como é o caso do calor "sensível", descrito anteriormente. Os dados obtidos nesse experimento são apresentados esquematicamente à direita, na Figura 2.11. A temperatura do líquido subresfriado e do vapor superaquecido aumenta quando a energia é fornecida em forma de calor. Somente o calor que entra a temperatura constante durante a transição de fase é designado como entalpia de vaporização.

Calores latentes obtidos para transições entre um líquido e um vapor são registrados como entalpias de vaporização, Δh_{vap}. Se precisarmos calcular a energia envolvida na condensação de um vapor em líquido, usamos simplesmente o negativo desse valor. De modo semelhante, mudanças entre as fases líquida e sólida são entalpias de fusão, Δh_{fus}, e mudanças entre as fases sólida e de vapor são entalpias de sublimação, Δh_{sub}. Como se pode obter a energia interna de vaporização, Δu_{vap}, dada Δh_{vap}?

Calores latentes variam com a temperatura. Por exemplo, em geral conhecemos a entalpia de vaporização a 1 bar, o denominado ponto de ebulição **normal**, T_{eb}. Se precisamos de Δh_{vap} a outra pressão, temos que construir um caminho termodinâmico apropriado, com base no valor mensurável ao qual temos acesso. A Figura 2.12 ilustra um caminho para o cálculo de $\Delta h_{vap,T}$ a qualquer T. Este consiste em três etapas. Na etapa 1, calculamos a variação de entalpia do líquido de T até T_{eb}, usando dados de capacidade calorífica. Na etapa 2, vaporizamos o líquido no ponto de ebulição normal, pois este é o valor que temos para Δh_{vap}. Na etapa 3, calculamos a variação de entalpia do vapor do ponto de ebulição normal até T. Somando as parcelas das três etapas, obtemos

$$\Delta h_{vap,T} = \int_{T}^{T_b} c_P^l \mathrm{d}T + \Delta h_{vap,T_b} + \int_{T_b}^{T} c_P^v \mathrm{d}T = \Delta h_{vap,T_b} + \int_{T_b}^{T} \Delta c_P^{vl} \mathrm{d}T \tag{2.66}$$

em que usamos a seguinte definição:

$$\Delta c_P^{vl} = c_P^v - c_P^l \tag{2.67}$$

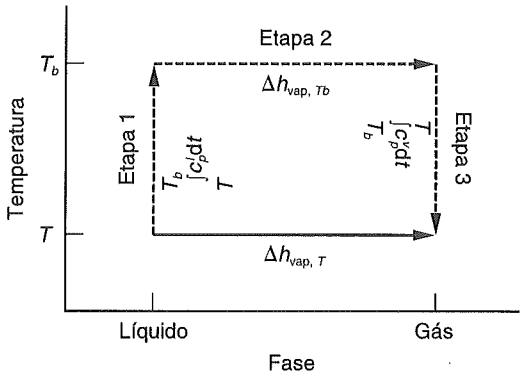


Figura 2.12 Caminho hipotético para se calcular Δh_{vap} à temperatura T a partir de dados disponíveis à T_{eb} e de dados de capacidade calorífica.

Pode-se aplicar esse procedimento para determinar os valores de Δh_{fus} e Δh_{sub} a temperaturas diferentes daquelas em que essas grandezas estão tabeladas.

▶ EXEMPLO 2.10
Determinação do Calor Necessário para Evaporar Hexano

10 mol/s de hexano líquido escoam para dentro de um destilador em estado estacionário a 25°C. O hexano sai como vapor a 100°C. Qual é a entrada de calor necessária ao aquecedor? Considere a entalpia de vaporização a 68,8°C como sendo

$$\Delta h_{vap,68,8°C} = 28,88\ [\text{kJ/mol}]$$

SOLUÇÃO Este processo ocorre em um sistema aberto com um fluxo de entrada e um fluxo de saída. É possível traçar um esquema? Simbolizamos o estado de entrada como "estado 1" e o de saída como "estado 2". Neste caso, a Equação (2.45) torna-se

$$0 = \dot{n}_1(h + \cancel{e_K}^{0} + \cancel{e_P}^{0})_1 - \dot{n}_2(h + \cancel{e_K}^{0} + \cancel{e_P}^{0})_2 + \dot{Q} + \cancel{\dot{W}_s}^{0} \qquad \text{(E2.10A)}$$

em que fixamos a energia cinética e a energia potencial macroscópicas e o trabalho de eixo como iguais a zero. Um balanço molar dá:

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = \dot{n} \qquad \text{(E2.10B)}$$

Substituindo (E2.10B) em (E2.10A) e resolvendo para a taxa de transferência de calor, obtemos

$$\dot{Q} = \dot{n}(h_2 - h_1) \qquad \text{(E2.10C)}$$

A variação de entalpia pode ser dividida em três partes: (1) o calor sensível necessário para aquecer o hexano líquido até seu ponto de ebulição; (2) a entalpia de vaporização, ou seja, o calor latente; e (3) o calor sensível necessário para aquecer o hexano no estado de vapor até 100°C. Assim, a diferença de entalpia torna-se

$$h_2 - h_1 = \underset{l,25°C \longrightarrow 68,8°C}{\Delta h} + \Delta h_{vap,68,8°C} + \underset{v,68,8°C \longrightarrow 100°C}{\Delta h} \qquad \text{(E2.10D)}$$

Os valores para o primeiro e o terceiro termos podem ser obtidos a partir dos dados de capacidade calorífica apropriados:

$$\underset{l,25°C \longrightarrow 68,8°C}{\Delta h} = \int_{298,2}^{342} 216,3 dT = 9485\ [\text{J/mol}] = 9,49\ [\text{kJ/mol}]$$

e

$$\underset{v,68,8°C \longrightarrow 100°C}{\Delta h} = \int_{342}^{373,2} R\left(A + BT + CT^2\right) dT$$

$$= 8,314\left[3,025(373,2 - 342) + \frac{53,722 \times 10^{-3}}{2}\left(373,2^2 - 342^2\right)\right.$$

$$\left. - \frac{16,791 \times 10^{-6}}{3}\left(373,2^3 - 342^3\right)\right]$$

$$= 5,20\ [\text{kJ/mol}]$$

Somando os valores da entalpia na Equação (E2.10D) e substituindo o resultado na Equação (E2.10C) obtemos a taxa à qual o calor deve ser fornecido:

$$\dot{Q} = \Big(10\ [\text{mol/s}]\Big)\Big(9{,}49 + 28{,}85 + 5{,}20)\ [\text{kJ/mol}]\Big) = 435\ [\text{kJ/s}] \quad \blacktriangleleft$$

▶ EXEMPLO 2.11
Determinação do Calor Necessário para Evaporar H_2O

Um recipiente rígido contém 50,0 kg de água líquida saturada e 4,3 kg de vapor saturado. A pressão do sistema é de 10 kPa. Qual é a quantidade mínima de calor necessária para evaporar todo o líquido?

SOLUÇÃO Um esquema do processo é mostrado na Figura E2.11. Simbolizamos o estado inicial como "estado 1" e o estado final como "estado 2". O lado esquerdo da figura mostra o processo físico, enquanto o lado direito representa o processo em um diagrama *Pv*.

Este processo de aquecimento ocorre em um sistema fechado a volume constante. Quando a água ferve, a pressão na fase de vapor aumenta. O aumento da pressão acarretará um aumento na temperatura do sistema para que a ebulição prossiga. (Lembre-se, uma determinada pressão fixa a temperatura da região bifásica.) Assim, é necessária energia para a evaporação da água (calor latente) e para o aumento da temperatura (calor sensível). Como a energia cinética e a energia potencial macroscópicas são desprezíveis, podemos escrever a primeira lei de acordo com a Equação (2.30):

$$\Delta U = Q + W \tag{E2.11}$$

Como o volume do nosso sistema é constante, não há trabalho feito e o calor necessário se iguala à variação da energia interna. Este resultado contrasta com a Figura 2.11, na qual a *entalpia* é usada, pois, naquele caso, há trabalho *Pv*. Um balanço de massa fornece:

$$m_2^v = m_1^l + m_1^v$$

A energia interna no estado 1 tem que englobar tanto a energia do líquido saturado como a energia do vapor saturado. Conseqüentemente, podemos escrever a Equação (E2.11) como

$$U_2 - U_1 = (m_2^v \hat{u}_2^v) - (m_1^l \hat{u}_1^l + m_1^v \hat{u}_1^v) = Q$$

O estado 1 está completamente fixado. Observando os valores da energia interna nas tabelas de vapor para a água saturada: a pressão (Apêndice B.2) dá

$$\hat{u}_1^l = 191{,}8\ [\text{kJ/kg}]$$

$$\hat{u}_1^v = 2437{,}9\ [\text{kJ/kg}]$$

Agora precisamos fixar o estado 2. Sabemos que temos vapor saturado, mas precisamos encontrar um valor para uma propriedade termodinâmica. Como o recipiente é rígido, este processo ocorre a volume constante, como ilustra o diagrama *Pv* na Figura E2.11. Podemos determinar o volume do recipiente da seguinte maneira:

$$V_1 = V_2 = m_1^l \hat{v}_1^l + m_1^v \hat{v}_1^v = (50)(0{,}001) + (4{,}3)(14{,}67) = 63{,}1\ \text{m}^3$$

Podemos resolver agora para o volume específico do estado 2:

$$\hat{v}_2^v = \frac{V_2}{m_2^v} = \frac{63{,}1\ \text{m}^3}{54{,}3\ \text{kg}} = 1{,}16\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right]$$

Observando o valor, determinamos que o volume específico do vapor saturado corresponde a

$$P_2 = 0{,}15\ \text{MPa}$$

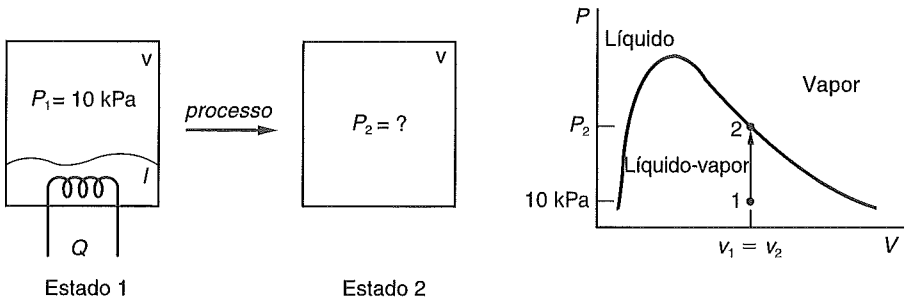


Figura E2.11 Esquema da evaporação de H_2O líquida saturada em um sistema fechado e rígido.

Se esse valor não tivesse uma entrada na tabela, teríamos que interpolar. Observando a energia interna do estado 2, temos

$$\hat{u}_2^v = 2519{,}6 \text{ [kJ/kg]}$$

Resolvendo a Equação (E2.10) para o calor, obtemos

$$\begin{aligned} Q &= (m_2^v \hat{u}_2^v) - (m_1^l \hat{u}_1^l + m_1^v \hat{u}_1^v) = (54{,}3)(2519{,}6) - [(50)(191{,}8) - (4{,}3)(2437{,}9)] \\ &= 117 \times 10^6 \text{ J} \end{aligned}$$

◀

Entalpia de Reações

Uma quantidade grande de energia está armazenada nas ligações químicas das moléculas. Quando os átomos nas moléculas se rearranjam devido a uma reação química, a energia armazenada nas ligações dos produtos é geralmente diferente da energia dos reagentes. Assim, quantidades significativas de energia podem ser absorvidas ou podem ser liberadas durante as reações químicas. A variação de energia na reação é um componente importante na aplicação da primeira lei aos sistemas reacionais. Essa variação pode ser caracterizada por uma variação da energia interna, Δu_{rxn}; porém, é mais comum a existência de dados da variação de entalpia de reação, Δh_{rxn}, por ser mais conveniente executar essas experiências a pressão constante.

Por exemplo, considere a reação de duas moléculas de hidrogênio gasoso com uma molécula de oxigênio formando água em fase gasosa a 298 K e 1 bar. A estequiometria da reação pode ser expressa como se segue:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \tag{2.68}$$

Os reagentes contêm três ligações por molécula de oxigênio que reage: uma ligação simples entre os átomos de hidrogênio em cada uma das duas moléculas de H_2 e uma ligação dupla entre os átomos de oxigênio no O_2. O produto, constituído pelas duas moléculas de H_2O, tem quatro ligações simples oxigênio–hidrogênio. Essas ligações são de natureza covalente e sua energia varia em função da sobreposição dos elétrons de valência. As energias de ligação para os três tipos diferentes de ligações neste sistema são dadas na Tabela 2.1.

Vamos considerar o balanço de energia desta reação através do seguinte percurso: inicialmente, quebramos as moléculas de reagente nos seus átomos constituintes e em seguida recombinamos os átomos formando as moléculas de produto. Esse percurso, em essência, define um estado de referência como a forma atômica de cada elemento no sistema. Um esquema da energia envolvida nesse percurso de reação é mostrado na Figura 2.13. A diferença de energia entre os estados representados pelas setas está baseada nas energias de ligação. São necessários 14,1 eV de energia (1 eV = $1{,}6 \times 10^{-19}$ J) para dissociar duas moléculas de H_2 e uma molécula de O_2 em quatro átomos de H e dois átomos de O, respectivamente. Entretanto, quando esses átomos tornam a se combinar nas duas moléculas de água, liberam 17,1 eV de energia. A variação de energia líquida representa a energia interna de reação e é igual a −3,5 eV sempre que duas moléculas de água são produzidas por essa reação. O sinal negativo indica que os produtos são mais estáveis que os reagentes, e, por conseguinte, energia é liberada. Reações que liberam energia são chamadas de *exotérmicas*, enquanto as reações que absorvem energia são chamadas de *endotérmicas*.

TABELA 2.1 Energias de Dissociação de Ligações de H_2O

Ligação	Energia [eV/molécula]
H—H	4,50
O=O	5,13
O—H	4,41

Fonte: Obtidas a partir das entalpias de ligação médias dadas em G.C. Pimentel e R.D. Spratley, *Understanding Chemical Thermodynamics* (San Francisco: Holden-Day, 1969).

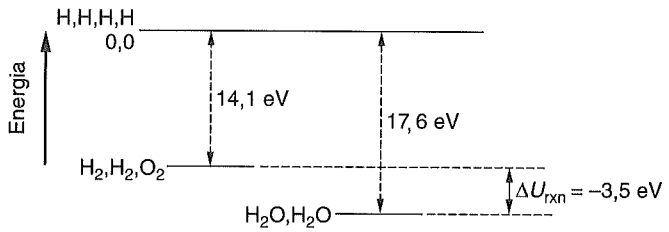


Figura 2.13 Representação esquemática da energia necessária para dissociar os reagentes e os produtos da Reação (2.68) nos seus átomos. A diferença de energia resultante caracteriza a variação de energia interna de reação, ΔU_{rxn}.

Para generalizar para qualquer reação, apresentamos o coeficiente estequiométrico, ν_i. O coeficiente estequiométrico iguala a proporção de uma determinada substância consumida ou produzida em uma reação em relação às das outras substâncias. Em uma reação química balanceada, o coeficiente estequiométrico de uma determinada substância é o número que está presente antes dessa substância na equação da reação. Por convenção, esse número é adimensional e positivo para os produtos, $\nu_{produtos} > 0$, negativo para os reagentes, $\nu_{reagentes} < 0$, e zero para os inertes, $\nu_{inertes} = 0$. Por exemplo, na Reação (2.68):

$$\nu_{H_2} = -2, \quad \nu_{O_2} = -1, \quad \text{e} \quad \nu_{H_2O} = 2$$

Na discussão anterior, usamos átomos para o nosso estado de referência, uma vez que esta escolha fez com que fosse possível ver claramente como a energia das moléculas varia com o rearranjo atômico. Porém, na prática esse estado de referência é inconveniente, pois, na natureza, as substâncias raramente existem como átomos a 298 K e 1 bar. Somos livres para escolher qualquer estado de referência que desejarmos, contanto que nos convenha. Por conseguinte, o estado de referência que geralmente usamos são as formas elementares puras dos constituintes da substância de interesse, tais como encontradas na natureza. A diferença de entalpia entre uma determinada molécula e o estado de referência é definida como a entalpia de formação, Δh_f. A entalpia de formação pode ser representada como:

$$\text{elementos} \xleftrightarrow{\Delta h_f} \text{substância } i \tag{2.69}$$

A entalpia de formação de uma substância que contém um único elemento, tal como é encontrado na natureza, é nula. As entalpias na forma de Δh_f são os dados termoquímicos disponíveis mais comuns para se calcular a entalpia de reação; o Apêndice A.3 mostra alguns valores representativos para 25°C e 1 atm. Por exemplo, a entalpia de formação da água líquida é definida pela reação

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \Leftrightarrow H_2O(l) \tag{2.70}$$

uma vez que os elementos presentes na água, hidrogênio e oxigênio, são encontrados como gases diatômicos a 25°C e 1 atm. O valor da entalpia de formação para essa reação, de acordo com o Apêndice A.3, é $\Delta h^\circ_{f,298} = -285{,}83$ [kJ/mol]. O Apêndice A.3 também informa a entalpia de reação para a água na fase gasosa a 298 K e 1 atm. Embora a água não possa existir fisicamente nesse estado, a entalpia de formação é representativa de uma hipotética (mas importante!) mudança de estado que é freqüentemente útil. Por exemplo, podemos estar interessados em um sistema em que a água está reagindo a temperaturas mais altas, em que ela é um vapor. A primeira etapa na obtenção da entalpia de reação à temperatura T do sistema seria a sua determinação a 298 K. O Exemplo 2.14 ilustra tal cálculo.

Com as entalpias de formação disponíveis, o cálculo da entalpia de reação é direto. Esse tipo de cálculo para a entalpia de reação a 298 K é ilustrado na Figura 2.14. No percurso tracejado, os reagentes são inicialmente decompostos nos seus elementos constituintes, tal como encontrados na natureza. Esta parte do percurso é simbolizada por Δh_1. Os elementos constituintes podem então reagir para formar os produtos, como dado por Δh_2. Observe que os coeficientes estequiométricos dos reagentes são negativos, fazendo os sinais de Δh_1 con-

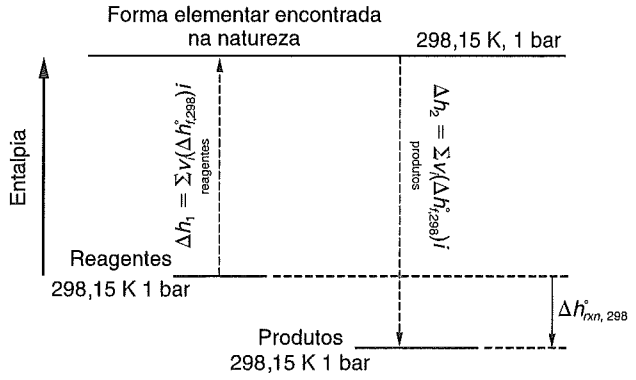


Figura 2.14 Caminho do cálculo de Δh°_{rxn} a partir das entalpias padrões de formação, $(\Delta h^\circ_f)_i$.

sistentes com a definição anterior de entalpia de formação. Levando em conta os dois percursos temos

$$\Delta h^\circ_{\text{rxn},298} = \Delta h_1 + \Delta h_2 = \sum_{\text{reagentes}} \nu_i \left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_i + \sum_{\text{produtos}} \nu_i \left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_i$$

$$= \sum \nu_i \left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_i \tag{2.71}$$

Assim, se as entalpias de formação estiverem disponíveis para todas as substâncias presentes na reação química de interesse, pode-se determinar a entalpia de reação multiplicando-se o Δh_f de cada substância pelo seu coeficiente estequiométrico. Em suma,

$$\Delta h^\circ_{\text{rxn}} = \sum \nu_i h^\circ_i = \sum \nu_i \left(\Delta h^\circ_f\right)_i \tag{2.72}$$

Muitas vezes, uma reação não vai até o fim; ou seja, permanecem alguns reagentes no fluxo de saída. Para as reações incompletas, levamos em conta somente a entalpia de reação das substâncias que *reagiram* em nosso balanço de energia. No Capítulo 9 aprenderemos a quantificar o grau de avanço de uma reação química no equilíbrio.

▶ EXEMPLO 2.12
Determinação da Entalpia de Reação

Calcule a entalpia de reação a 298 K para a seguinte reação:

$$H_2O(g) + CH_3OH(g) \Longleftrightarrow CO_2(g) + 3H_2(g)$$

SOLUÇÃO A entalpia de reação pode ser determinada a partir dos dados de entalpia de formação apresentados no Apêndice A.3. Neste caso, a Equação (2.72) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\Delta h^0_{\text{rxn}} = \sum \nu_i \left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_i = \left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_{CO_2} + 3\left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_{H_2} - \left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_{H_2O} - \left(\Delta h^\circ_{f,298}\right)_{CH_3OH}$$

A entalpia de formação do H_2 é zero por definição, uma vez que esta é a forma em que o hidrogênio existe a 298 K e 1 bar. Usando os valores numéricos das outras substâncias, obtidos do Apêndice A.3:

$$\Delta h^\circ_{298} = (-393{,}51) + 3(0) - (-241{,}82) - (-200{,}66) = 49{,}0\ [\text{kJ/mol}]$$

O sinal da entalpia de reação é positivo, o que indica que esta reação é endotérmica. ◀

▶ EXEMPLO 2.13
Cálculo da Temperatura Adiabática de Chama

Propano entra em uma câmara de combustão adiabática, a pressão constante, a 25°C. O propano é misturado com uma quantidade estequiométrica de ar. Suponha que a combustão é completa e que a distribuição de carbono no fluxo do produto contém 90% de CO_2 e 10% de CO. Qual é a temperatura de saída?

SOLUÇÃO Uma equação equilibrada da reação química pode ser escrita da seguinte maneira:

$$10C_3H_8 + \frac{97}{2}O_2 \longrightarrow 27CO_2 + 3CO + 40H_2O \tag{E2.13A}$$

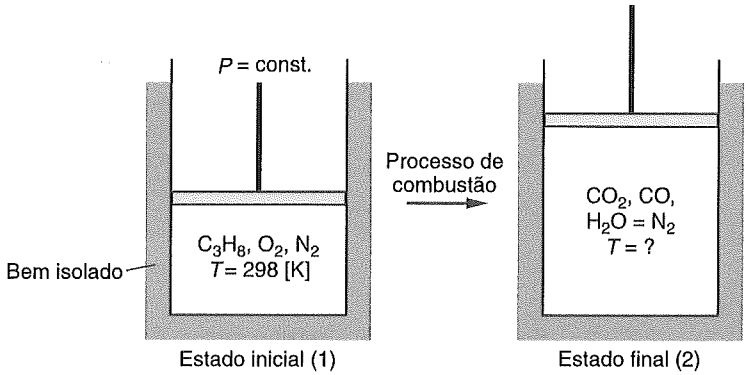


Figura E2.13A Esquema da combustão completa do propano em uma mistura estequiométrica de ar a pressão constante. O sistema fechado é adiabático.

Um esquema desse processo, supondo-se que a Reação (E2.13A) avança até o final, é mostrado na Figura E2.13A. Se tomarmos por base 10 moles de propano, temos inicialmente (97/2) moles de oxigênio e

$$n_{N_2} = \left(\frac{0{,}79}{0{,}21}\right)\left(\frac{97}{2}\right) = 182{,}5\ [\text{mol}]$$

Observando a reação (E2.13A), verifica-se que o estado final contém

$$n_{CO_2} = 27\ [\text{mol}],\ n_{CO} = 3\ [\text{mol}],\ \text{e}\ \ n_{H_2O} = 40\ [\text{mol}]$$

enquanto o número de moles de N_2 permanece inalterado. Um balanço de energia no sistema fechado a pressão constante dá [veja Equação (2.57)]:

$$\Delta H = \sum (n_i h_i)_2 - \sum (n_i h_i)_1 = Q = 0 \qquad \text{(E2.13B)}$$

Precisamos agora de um caminho para calcular ΔH. Uma escolha conveniente é ilustrada pelas linhas contínuas na Figura E2.13B. Esta figura também mostra a determinação do balanço de energia global da Equação (E2.13B) como uma linha tracejada. Uma vez que dados da entalpia de reação estão disponíveis a 298 K (Apêndice A.3), escolhemos inicialmente fazer a combustão completa do propano a 298 K e depois aquecer os produtos até uma temperatura T_2, a qual faz a variação de entalpia entre os estados 1 e 2 ser zero. Se usarmos esse percurso hipotético, a Equação (E2.13B) torna-se

$$\Delta H_{\text{rxn},298} + \int_{298}^{T_2} \sum (n_i)_2 (c_P)_i \mathrm{d}T = 0$$

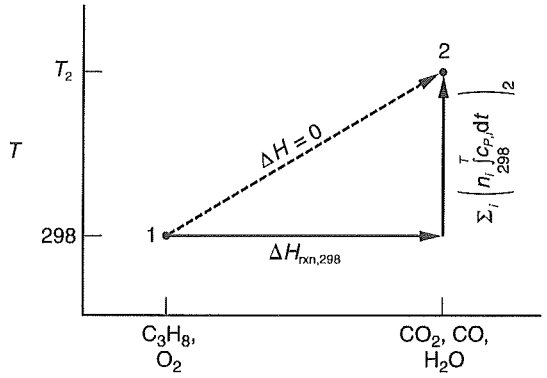


Figura E2.13B Caminho hipotético para o cálculo da entalpia na combustão completa do propano.

TABELA E2.13 Parâmetros das Capacidades Caloríficas das Substâncias no Estado 2

Substância	A	B	D
CO_2	5,457	$1,05 \times 10^{-3}$	$-1,16 \times 10^{5}$
CO	3,376	$5,57 \times 10^{-4}$	$-3,10 \times 10^{3}$
H_2O	3,470	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{4}$
N_2	3,280	$5,93 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{3}$

Pode-se determinar a entalpia extensa de reação usando o número de moles determinados com base na estequiometria da reação:

$$\Delta H_{\text{rxn},298} = \sum n_i \left(\Delta h_f^\circ\right)_i = n_{CO_2}\left(\Delta h_f^\circ\right)_{CO_2} + n_{CO}\left(\Delta h_f^\circ\right)_{CO} + n_{H_2O}\left(\Delta h_f^\circ\right)_{H_2O}$$
$$- n_{C_3H_8}\left(\Delta h_f^\circ\right)_{C_3H_8} - n_{O_2}\left(\Delta h_f^\circ\right)_{O_2}$$

Usando os valores do Apêndice A.3, obtemos

$$\Delta H_{\text{rxn},298} = (27)(-393{,}51) + 3(-110{,}53) + 40(-241{,}82) - 10(-103{,}85) - 0 = -19.591 \text{ [kJ]}$$

A entalpia de reação deve ser compensada por um aumento igual, mas contrário, do calor sensível. Esse efeito nos permitirá calcular T_2. O calor sensível pode ser determinado por meio da soma das capacidades caloríficas, como se segue:

$$\int_{298}^{T_2} \sum (n_i)_2 \, (c_P)_i \, dT = \int_{298}^{T_2} n_{CO_2} \, (c_P)_{CO_2} \, dT + \int_{298}^{T_2} n_{CO} \, (c_P)_{CO} \, dT$$
$$+ \int_{298}^{T_2} n_{H_2O} \, (c_P)_{H_2O} \, dT + \int_{298}^{T_2} n_{N_2} \, (c_P)_{N_2} \, dT \qquad \text{(E2.13C)}$$

Os valores dos parâmetros das capacidades caloríficas podem ser encontrados no Apêndice A.3. Eles estão resumidos na Tabela E2.13.

Integrando cada termo da direita da Equação (E2.13C), obtemos:

$$\int_{298}^{T_2} n_{CO_2} \, (c_P)_{CO_2} \, dT = (27) R \left[A_{CO_2}(T_2 - 298) + \frac{B_{CO_2}}{2}\left(T_2^2 - (298)^2\right) - D_{CO_2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

$$\int_{298}^{T_2} n_{CO} \, (c_P)_{CO} \, dT = (3) R \left[A_{CO}(T_2 - 298) + \frac{B_{CO}}{2}\left(T_2^2 - (298)^2\right) - D_{CO}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

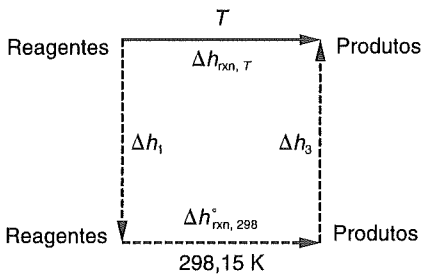
$$\int_{298}^{T_2} n_{H_2O} \, (c_P)_{H_2O} \, dT = (40) R \left[A_{H_2O}(T_2 - 298) + \frac{B_{H_2O}}{2}\left(T_2^2 - (298)^2\right) - D_{H_2O}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

$$\int_{298}^{T_2} n_{N_2} \, (c_P)_{N_2} \, dT = (182{,}5) R \left[A_{N_2}(T_2 - 298) + \frac{B_{N_2}}{2}\left(T_2^2 - (298)^2\right) - D_{N_2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

A única incógnita, T_2, pode ser resolvida implicitamente para o valor em que a soma das quatro equações anteriores se iguala a $-\Delta H_{\text{rxn},298}$, 19,591 [kJ]. O valor de T_2 é

$$T_2 = 2610 \text{ [K]}$$

Este valor, conhecido como a temperatura adiabática de chama, é muito grande. *A temperatura adiabática de chama indica a temperatura máxima que um reator pode alcançar para um determinado combustível.* Se houver transferência de calor para fora do sistema, a temperatura será menor. Se você usasse ar em excesso, a temperatura adiabática de chama seria maior, menor ou igual? E se você usasse O_2 puro em vez de ar? ◀



$$\Delta h_{rxn,T} = \Delta h_1 + \Delta h^\circ_{rxn,298} + \Delta h_3$$

$$\Delta h_1 = -\int_T^{298} R \Sigma \nu_i (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2} + E_i T^3) dT \quad \text{reagentes}$$

$$\Delta h_3 = \int_{298}^{T} R \Sigma \nu_i (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2} + E_i T^3) dT \quad \text{produtos}$$

Figura E2.14 Caminho para o cálculo de Δh°_T à temperatura T a partir de dados de capacidade calorífica e de entalpia de reação a 298 K.

▶ **EXEMPLO 2.14**
Entalpia de Reação a uma T Diferente

Como você calcularia a entalpia de reação, Δh_{rxn}, a uma temperatura T qualquer, a partir de dados da entalpia de formação a 298 K e parâmetros de capacidade calorífica disponíveis no Apêndice A?

SOLUÇÃO Uma vez que a entalpia é uma propriedade termodinâmica, podemos construir um caminho hipotético que utilize os dados disponíveis. Logo, a entalpia de reação a qualquer temperatura T pode ser determinada usando-se o caminho ilustrado na Figura E2.14. Os reagentes são levados primeiro para 298 K. Deixa-se então que eles rejam nas condições padrões formando os produtos desejados. Os produtos são então levados até a temperatura do sistema, T. Adicionando-se as parcelas referentes a essas três etapas chega-se à seguinte integral:

$$\Delta h_{rxn,T} = \Delta h_{rxn,298} + \int_{298}^{T} \left(\sum_i \nu_i c_{p,i} \right) dT$$

Substituindo nas Equações (2.72) e (2.59), temos

$$\Delta h_{rxn,T} = \sum \nu_i \left(\Delta h^\circ_{f,298} \right)_i + \int_{298}^{T} \left(R \sum_i \nu_i \left(A_i + B_i T + C_i T^2 + \frac{D_i}{T^2} + E_i T^3 \right) \right) dT \qquad \text{(E2.14)}$$

Quando as entalpias padrões de formação e os parâmetros de capacidade calorífica estão disponíveis, a Equação (E2.14) pode ser resolvida explicitamente para $\Delta h_{rxn,T}$ a qualquer T desejada. Observe a semelhança entre os percursos na Figura 2.12 e na Figura E2.14. Em termodinâmica, sempre podemos aplicar conceitos desenvolvidos para resolver um tipo de problema para muitos outros casos. ◀

▶ 2.7 PROCESSOS REVERSÍVEIS EM SISTEMAS FECHADOS

Uma aplicação prática da termodinâmica consiste no cálculo do trabalho e do calor em diversos processos por meio da aplicação da primeira lei. Esta informação possibilita aos engenheiros um emprego mais eficiente da energia, economizando custos e recursos. Considerando-se que calor e trabalho são dependentes do caminho, o processo específico deve ser definido para que os cálculos necessários sejam executados. Nesta seção, abordaremos dois exemplos desses tipos de cálculos usando um **gás ideal** que é submetido a processos **reversíveis**. Estudaremos os gases reais no Capítulo 5. O objetivo é ganhar um pouco de experiência na aplicação da primeira lei para obter valores de trabalho e de calor, bem como desenvolver expressões que são úteis para o entendimento do ciclo de Carnot (Seção 2.9).

Expansão (Compressão) Isotérmica, Reversível

Considere uma expansão **isotérmica**, **reversível**, de um gás ideal. Uma montagem esquemática pistão–cilindro que executa tal processo é mostrada na Figura 2.15. O gás é mantido a temperatura constante por meio do seu contato com um **reservatório térmico**. Um reservatório térmico contém uma quantidade suficiente de massa para que sua temperatura não varie muito durante o processo. Você pode prever os sinais de ΔU, Q e W?

Como a energia interna de um gás ideal é função somente da temperatura,

$$\Delta U = 0 \qquad (2.73)$$

	Positivo (+)	Negativo (−)	Zero (0)
ΔU			
Q			
W			

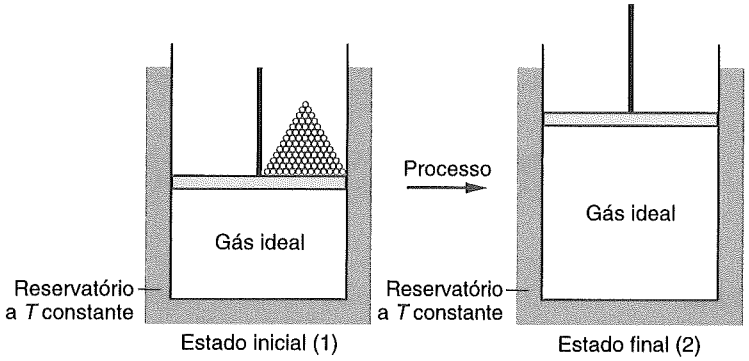


Figura 2.15 Um gás ideal em uma montagem pistão–cilindro submetido a uma expansão isotérmica reversível. Veja se você pode prever os sinais de ΔU, Q e W para esse processo, escrevendo-os na tabela.

Para um processo reversível, podemos integrar usando a pressão do sistema (veja Seção 2.3):

$$W = -\int P\mathrm{d}V \tag{2.74}$$

Aplicando a equação do gás ideal

$$V = \frac{nRT}{P} \tag{2.75}$$

a diferencial do volume pode ser transformada em uma diferencial da pressão (lembre-se de que, para este caso, T é constante):

$$\mathrm{d}V = -\frac{nRT}{P^2}\mathrm{d}P \tag{2.76}$$

Substituindo a Equação (2.76) na Equação (2.74) e integrando, temos

$$W = \int_1^2 \frac{nRT}{P}\mathrm{d}P = nRT\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{2.77}$$

Aplicando agora a primeira lei, obtemos

$$Q = \Delta U - W = -nRT\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{2.78}$$

Como $P_2 < P_1$, o sinal de W é negativo e o de Q é positivo. Você escreveu na tabela da Figura 2.15 os sinais corretos? Como as Equações (2.77) e (2.78) mudam se o gás é submetido a um processo de compressão em vez de uma expansão?

Expansão (Compressão) Adiabática com Capacidade Calorífica Constante

Considere uma expansão **reversível adiabática** (em vez de isotérmica) para o mesmo gás **ideal**. Admitiremos que a capacidade calorífica desse gás não muda com a temperatura, ou seja, a **capacidade calorífica é constante**. Esse processo é ilustrado na Figura 2.16. Novamente, você pode prever os sinais de ΔU, Q e W?

Desprezando a energia cinética e a energia potencial macroscópicas, a forma diferencial da primeira lei para um sistema fechado é obtida a partir da Equação (2.33):

$$\mathrm{d}U = \overset{0}{\cancel{\delta Q}} + \delta W \tag{2.79}$$

	Positivo (+)	Negativo (−)	Zero (0)
ΔU			
Q			
W			

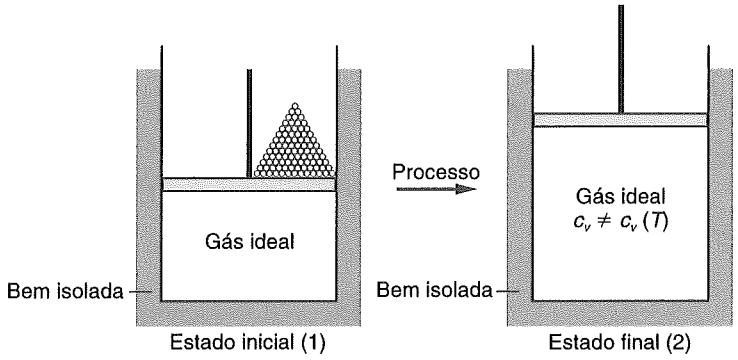


Figura 2.16 Um gás ideal em uma montagem pistão–cilindro submetido a uma expansão adiabática, reversível. Neste exemplo, c_V é constante. Veja se você é capaz de prever para esse processo os sinais de ΔU, Q e W, escrevendo-os na tabela.

em que a transferência de calor foi considerada nula, uma vez que esse processo é adiabático. A partir da Equação (2.50), obtemos

$$\mathrm{d}U = nc_v\mathrm{d}T \tag{2.80}$$

e para um processo reversível

$$\delta W = -P\mathrm{d}V \tag{2.81}$$

Substituindo as Equações (2.80) e (2.81) na Equação (2.79) temos

$$nc_v\mathrm{d}T = -P\mathrm{d}V \tag{2.82}$$

Podemos usar a lei do gás ideal para relacionar as propriedades mensuráveis T, V e P:

$$\mathrm{d}(nRT) = \mathrm{d}(PV) = P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P \tag{2.83}$$

onde aplicamos a regra da cadeia. Resolvendo a Equação (2.83) para dT e depois substituindo na Equação (2.82) obtemos, após um rearranjo, que

$$c_v V\mathrm{d}P = -(c_v + R)P\mathrm{d}V = -c_P P\mathrm{d}V \tag{2.84}$$

Separando as variáveis na Equação (2.84):

$$-\frac{c_P}{c_v}\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{\mathrm{d}P}{P} \tag{2.85}$$

Agora integramos a Equação (2.85) do estado inicial 1 até o estado final 2,

$$-k\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{2.86}$$

sendo $k = c_p/c_v$ Aplicando as propriedades matemáticas do logaritmo natural, podemos reescrever o lado esquerdo da Equação (2.86) como

$$-k\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-k} = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k} \tag{2.87}$$

Assim,

$$\ln(P_1V_1^k) = \ln(P_2V_2^k) \tag{2.88}$$

ou

$$PV^k = \text{const} \tag{2.89}$$

Integrando agora para o trabalho:

$$W = -\int P\mathrm{d}V = -\int \text{const}\, V^{-k}\mathrm{d}V = \frac{\text{const}}{k-1}\left[\frac{1}{V_2^{k-1}} - \frac{1}{V_1^{k-1}}\right]$$

$$= \frac{1}{k-1}[P_2V_2 - P_1V_1] = \frac{nR}{k-1}[T_2 - T_1] \tag{2.90}$$

A partir da primeira lei:

$$\Delta U = W = \frac{1}{k-1}[P_2V_2 - P_1V_1] = \frac{nR}{k-1}[T_2 - T_1] \tag{2.91}$$

Resumo

Um resumo dos dois casos apresentados nesta seção é mostrado na Tabela 2.2. Em ambos os casos, a expansão de um pistão fornece energia útil para as vizinhanças em forma de trabalho. Porém, cada caso representa um limite. No processo isotérmico, toda a energia liberada como trabalho é cedida pelas vizinhanças em forma de calor. Por outro lado, para o caso adiabático, a energia para realizar trabalho é fornecida pela energia interna do gás no sistema. Um caso intermediário em que algum calor é absorvido a partir das vizinhanças, acompanhado por algum "resfriamento" do gás no sistema, também é possível.

Um processo é definido como **politrópico** se ele obedece à seguinte relação:

$$PV^{\gamma} = \text{const} \tag{2.92}$$

Os dois processos anteriormente discutidos nesta seção podem ser considerados politrópicos. A expansão isotérmica de um gás ideal segue a Equação (2.92) com $\gamma = 1$, enquanto a expansão adiabática, reversível de um gás ideal com capacidade calorífica constante tem $\gamma = k = c_p/c_v$. Você pode pensar em outro exemplo de um processo politrópico?

▶ 2.8 BALANÇO DE ENERGIA PARA SISTEMA ABERTO EM EQUIPAMENTO DE PROCESSO

Nesta seção, vamos examinar exemplos de como aplicar a primeira lei a tipos comuns de equipamento de processo. Esses sistemas serão analisados em estado estacionário, quando as propriedades em qualquer lugar no sistema não mudam com o tempo. A maioria dos casos consistirá em um fluxo de entrada e um fluxo de saída que serão denominados fluxos 1 e 2, respectivamente. Para esses casos, o balanço molar torna-se

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 \tag{2.93}$$

e o balanço de energia, Equação (2.44), fica

$$0 = \dot{n}_1(h + e_K + e_P)_1 - \dot{n}_2(h + e_K + e_P)_2 + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.94}$$

É importante se lembrar de que os exemplos nesta seção estão restritos aos casos em que o estado estacionário pode ser aplicado. Se estamos interessados na partida ou na parada desses processos, ou o caso em que existem flutuações na alimentação ou nas condições operacionais, temos que usar a forma não-estacionária do balanço de energia.

TABELA 2.2 Resumo das Expressões para Variação de Energia Interna, Calor e Trabalho de um Gás Ideal Submetido a um Processo Reversível

	Isotérmico	Adiabático, $c_v \neq c_v(T)$
ΔU	0	$\frac{nR}{k-1}[T_2 - T_1)$
Q	$-nRT\ln\frac{P_2}{P_1}$	0
W	$nRT\ln\frac{P_2}{P_1}$	$\frac{nR}{k-1}[T_2 - T_1)$

Bocais e Difusores

Estes dispositivos de processo fazem a conversão entre energia interna e energia cinética mudando a área da seção reta através da qual um fluido escoa. Em um bocal o fluxo é restringido, aumentando e_k. Um difusor aumenta a área da seção reta para diminuir a velocidade do fluxo. Um exemplo de um cálculo de processo para um difusor é visto a seguir.

▶ EXEMPLO 2.15
Cálculo da Temperatura Final de um Difusor

A entrada para o "motor" de um avião a jato consiste em um *difusor* que tem que reduzir a velocidade do ar a zero a fim de que ele possa entrar no compressor. Considere um jato voando a uma velocidade de 350 m/s a uma altitude de 10.000 m, no qual a temperatura é de 10°C. Qual é a temperatura do ar ao final do difusor, entrando no compressor?

SOLUÇÃO Um diagrama esquemático do sistema, incluindo a informação conhecida, é mostrado na Figura E2.15.

Esse processo em estado estacionário ocorre em um sistema aberto com um fluxo de entrada e um fluxo de saída. Neste caso, podemos escrever a primeira lei usando a Equação (2.94):

$$0 = \dot{n}_1(h + e_K + \cancel{e_P}^{\,0})_1 - \dot{n}_2(h + \cancel{e_K}^{\,0} + \cancel{e_P}^{\,0})_2 + \cancel{Q}^{\,0} + \cancel{W_s}^{\,0} \qquad \text{(E2.15A)}$$

em que os termos desprezíveis foram considerados nulos. Observe que o estado de referência para a energia potencial está fixo a 10.000 m. Um balanço molar fornece

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2$$

de modo que a Equação (E2.15A) pode ser simplificada

$$e_K = \frac{1}{2}(MW)\vec{V}_1^2 = (h_2 - h_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_{P,\text{ar}}\, dT \qquad \text{(E2.15B)}$$

Procurando o valor da capacidade calorífica do ar no Apêndice A.3, obtemos

$$A = 3{,}355, \qquad B = 0{,}575 \times 10^{-3}, \quad \text{e} \quad D = -0{,}016 \times 10^{5}$$

Usando a definição de capacidade calorífica, obtemos a seguinte expressão integrada:

$$\int_{T_1}^{T_2} c_P dT = R \int_{283}^{T_2} [A + BT + DT^{-2}] dT = R\left[AT + \frac{B}{2}T^2 - \frac{D}{T}\right]_{283}^{T_2} \qquad \text{(E2.15C)}$$

Usando a Equação (E2.15C), a Equação (E2.15B) torna-se

$$\frac{1}{2}(MW)\vec{V}_1^2 = R\left[A(T_2 - 283) + \frac{B}{2}(T_2^2 - 283^2) - D\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{283}\right)\right]$$

Temos agora uma equação com uma incógnita, T_2, que pode ser resolvida implicitamente para dar

$$T_2 = 344\ [\text{K}]$$

A temperatura do ar aumenta porque a energia cinética do fluxo de entrada está sendo convertida em energia interna. ◀

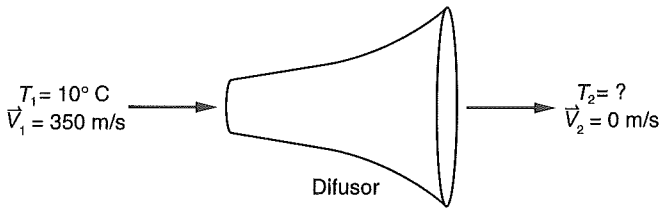


Figura E2.15 Esquema do difusor do Exemplo 2.15.

Turbinas e Bombas (ou Compressores)

Estes processos envolvem a transferência de energia através do trabalho de eixo. Uma turbina serve para gerar potência pela passagem de um fluido através de um conjunto de pás rotativas. Essas pás geralmente são encontradas em plantas de potência e são usadas para produzir energia localmente como parte de usinas químicas. Esse processo foi descrito na Seção 2.1 e ilustrado no Exemplo 2.4. Bombas e compressores usam o trabalho de eixo para que um determinado objetivo seja alcançado na descarga. O termo *compressor* é reservado para os gases, uma vez que são compressíveis. Em geral eles são usados para elevar a pressão de um fluido. Porém, também podem ser usados para aumentar sua energia potencial, como ilustra o Exemplo 2.16.

▶ EXEMPLO 2.16
Cálculo da Potência de Bomba

Você deseja bombear 0,001 m^3/s de água de um poço para sua casa na montanha, 250 m acima. Calcule a potência mínima requerida pela bomba, desprezando o atrito entre a água e o cano pelo qual ela escoa.

SOLUÇÃO Você pode traçar um esquema desse processo? Precisamos escrever o balanço de energia. Este sistema está em estado estacionário, com um fluxo de entrada e um fluxo de saída. Ao se trabalhar com a energia potencial macroscópica, sempre é conveniente escrever o balanço em termos de massa (em vez do balanço molar). Desprezamos a energia cinética macroscópica da água na entrada e na saída e a perda de calor através do cano. Como não há perda por atrito, a temperatura de saída é igual à de entrada; portanto, suas entalpias são iguais. Assim, a primeira lei se simplifica para

$$0 = \dot{m}_1(\cancel{\hat{h}}^{0} + \cancel{\hat{e}_K}^{0} + \cancel{\hat{e}_P}^{0})_1 - \dot{m}_2(\cancel{\hat{h}}^{0} + \cancel{\hat{e}_K}^{0} + \hat{e}_P)_2 + \cancel{Q}^{0} + \dot{W}_s$$

ou, rearranjando,

$$\dot{W}_s = \dot{m}_2(\hat{e}_P)_2 = \frac{\dot{V}_2}{\hat{v}_2} g z_2$$

sendo $\dot{V}$ a vazão volumétrica. Resolvendo para o trabalho de eixo, temos

$$\dot{W}_s = \left[\frac{(0{,}001[\mathrm{m^3/s}])}{(0{,}001[\mathrm{m^3/kg}])}\right](9{,}8[\mathrm{m/s^2}])(250\ [\mathrm{m}]) = 2{,}5\ [\mathrm{kW}]$$

Observe que o sinal para o trabalho é positivo. Por quê? O trabalho real necessário seria maior devido a perdas de atrito. ◀

Trocadores de Calor

Esses componentes são projetados para "aquecer" ou "esfriar" fluidos por contato térmico com outro fluido que está a uma temperatura diferente. O radiador do automóvel é um exemplo de trocador de calor. Nesta aplicação, a energia é retirada do bloco do motor para impedir que ele aqueça demais durante a combustão. O projeto mais comum é observado quando os dois fluxos estiverem separados um do outro por uma parede através da qual pode passar energia, mas não massa. Um cálculo em um sistema em que se utiliza esse projeto é dado no Exemplo 2.17. Um projeto alternativo permite misturar os fluidos diretamente. Um exemplo de tal processo, um aquecedor de água de abastecimento aberto, é dado no Exemplo 2.18.

▶ EXEMPLO 2.17
Cálculo da Vazão de um Trocador de Calor

Você planeja usar um trocador de calor para levar um fluxo de CO_2 líquido saturado a 0°C para um estado de vapor superaquecido a 10°C. A vazão de CO_2 é 10 mol/min. O fluxo quente existente no trocador de calor é ar a 50°C, e o ar sai do trocador a 20°C. A entalpia de vaporização para o CO_2 a 0°C é dada por

$$\Delta\hat{h}_{\mathrm{vap,\ CO_2}} = 236\ [\mathrm{kJ/kg}] \text{ a } 0°\mathrm{C}$$

Qual é a vazão de ar necessária?

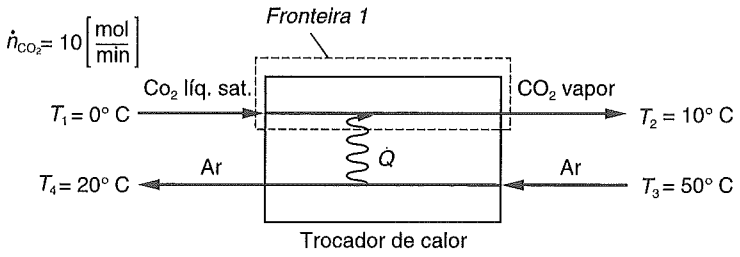


Figura E2.17A Esquema de um trocador de calor mostrando a fronteira 1.

SOLUÇÃO Inicialmente, vamos traçar na Figura E2.17A um diagrama do sistema, incluindo a informação conhecida.

Existem várias escolhas possíveis para nossa fronteira do sistema. Vamos escolher uma fronteira ao redor do fluxo de CO_2, simbolizada por "fronteira 1" na Figura E2.17A. Neste caso, o calor transferido a partir do fluxo de ar para evaporar e aquecer o fluxo de CO_2 é simbolizado por $\dot{Q}$. Em seguida, precisamos fazer um balanço da primeira lei ao redor da fronteira 1. O balanço de energia apropriado para um sistema aberto no estado estacionário com um fluxo de entrada e um fluxo de saída é

$$0 = \dot{n}_1(h + \cancel{e_K}^{\,0} + \cancel{e_P}^{\,0})_1 - \dot{n}_2(h + \cancel{e_K}^{\,0} + \cancel{e_P}^{\,0})_2 + \dot{Q} + \cancel{\dot{W}_s}^{\,0}$$

em que fixamos as energias cinética e potencial macroscópicas e o trabalho de eixo no valor zero. Um balanço molar conduz a

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = \dot{n}_{CO_2}$$

de modo que o balanço da primeira lei na fronteira 1 se simplifica para

$$\dot{Q} = \dot{n}_{CO_2}(h_2 - h_1) \tag{E2.17A}$$

Para determinar a variação de entalpia, temos que levar em conta o calor latente (de vaporização) e o calor sensível do fluxo de CO_2, ou seja:

$$(h_2 - h_1) = \Delta h_{vap,CO_2} + \int_{T_1}^{T_2} c_{P,CO_2}\,dT \tag{E2.17B}$$

Essas grandezas podem ser determinadas, em [J/mol], como se segue. O calor latente é dado por:

$$\Delta h_{vap,CO_2} = \left(236\left[\frac{kJ}{kg}\right]\right)\left(44\left[\frac{kg}{kmol}\right]\right) = 10.400\left[\frac{J}{mol}\right]$$

e o calor sensível é dado por

$$\int_{T_1}^{T_2} c_{P,CO_2}\,dT = R\left[A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) - D\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = 353\left[\frac{J}{mol}\right]$$

em que os valores numéricos para os parâmetros de capacidade calorífica, A, B e D, são dados no Apêndice A.3. Assim, a energia transferida em forma de calor para a fronteira 1 é

$$\dot{Q} = 100.753\ [J/min]$$

Agora que sabemos a taxa à qual a energia deve ser fornecida ao fluxo de CO_2, podemos determinar o fluxo necessário de ar. Fazemos isso escolhendo uma fronteira do sistema diferente no trocador de calor, que é simbolizada como fronteira 2 na Figura E2.17B.

Um balanço semelhante ao anterior conduz a

$$-\dot{Q} = \dot{n}_{ar}(h_4 - h_3) \tag{E2.17C}$$

Observe que devemos ter cuidado com os sinais! Incluímos um sinal negativo em Q, pois o calor que *entra* na fronteira 1 tem que *sair* na fronteira 2. Rearranjando a Equação (E2.17C), temos

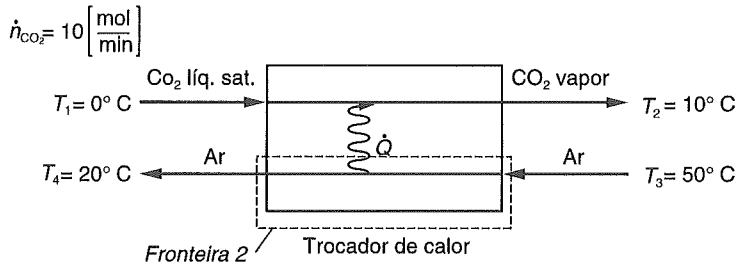


Figura E2.17B Trocador de calor esquemático mostrando a fronteira 2.

$$\dot{n}_{ar} = -\frac{\dot{Q}}{(h_4 - h_3)} = -\frac{\dot{Q}}{\int_{T_3}^{T_4} c_{P,ar}\,dT} = \frac{\dot{Q}}{R\left[A(T_4 - T_3) + \frac{B}{2}(T_4^2 - T_3^2) - D\left(\frac{1}{T_4} - \frac{1}{T_3}\right)\right]}$$

Utilizando os valores dos parâmetros de capacidade calorífica do Apêndice A.3, obtemos

$$\dot{n}_{ar} = \frac{(100.753\ [J/min])}{877\ [J/mol]} = 123\ [mol/min]$$

Alternativamente, este problema poderia ter sido resolvido escolhendo-se a fronteira do sistema de tal modo que ela envolvesse todo o trocador de calor. Neste caso, o balanço da primeira lei daria:

$$0 = \dot{n}_{CO_2}(h_2 - h_1) + \dot{n}_{ar}(h_4 - h_3)$$

que poderia então ser resolvido para $\dot{n}_{ar}$. ◀

▶ EXEMPLO 2.18
Cálculo de um Aquecedor de Água de Abastecimento Aberto

Vapor de água superaquecido a uma pressão de 200 bar, a uma temperatura de 50°C e uma vazão de 10 kg/s, será levado a um estado de vapor saturado a 100 bar em um aquecedor de água de abastecimento aberto. Este processo é realizado misturando-se esse fluxo com um fluxo de água líquida a 20°C e 100 bar. Qual a vazão necessária para o fluxo de líquido?

SOLUÇÃO A primeira etapa consiste em traçar um diagrama do sistema com a informação conhecida, como mostra a Figura 2.18.

Este exemplo tem dois fluxos de entrada, de modo que a Equação (2.94) não se aplica. Se admitimos que a taxa de transferência de calor e a energia cinética macroscópica dos fluxos são desprezíveis e a energia potencial macroscópica e o trabalho de eixo são fixados em zero, o balanço de energia se reduz a:

$$0 = \dot{m}_1\hat{h}_1 + \dot{m}_2\hat{h}_2 - \dot{m}_3\hat{h}_3 \qquad \text{(E2.18A)}$$

De modo semelhante, um balanço de massa no estado estacionário fornece

$$0 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 - \dot{m}_3 \qquad \text{(E2.18B)}$$

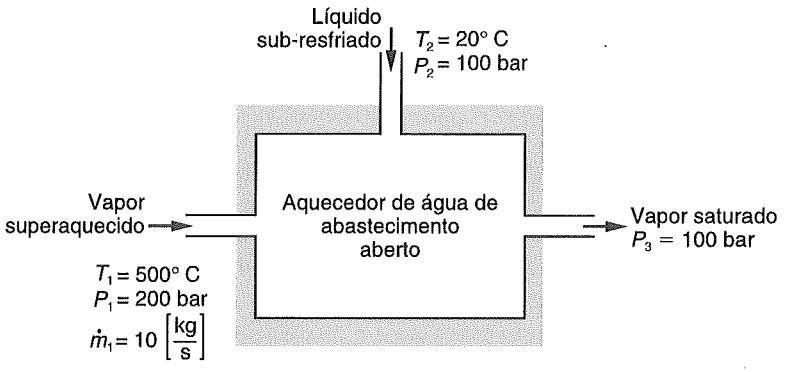


Figura E2.18 Esquema do aquecedor de água de abastecimento aberto do Exemplo 2.18.

Rearranjando a Equação (E2.18B) e substituindo em (E2.18A), temos

$$0 = \dot{m}_1\hat{h}_1 + \dot{m}_2\hat{h}_2 - (\dot{m}_1 + \dot{m}_2)\hat{h}_3 \qquad \text{(E2.18C)}$$

Podemos procurar os valores para as entalpias nas tabelas de vapor (Apêndice B). Para o estado 1, o vapor superaquecido está a 500°C e 200 bar (= 20 MPa), de modo que

$$\hat{h}_1 = 3238{,}2 \text{ [kJ/kg]}$$

Para o estado 2, usamos o líquido sub-resfriado a 20°C e 100 bar:

$$\hat{h}_2 = 93{,}3 \text{ [kJ/kg]}$$

e o vapor saturado a 100 bar (10 MPa) para o estado 3 é

$$\hat{h}_3 = 2724{,}7 \text{ [kJ/kg]}$$

Finalmente, rearranjando a Equação (E2.18C) e substituindo os valores numéricos, obtemos

$$\dot{m}_2 = \frac{\dot{m}_1(\hat{h}_1 - \hat{h}_3)}{(\hat{h}_3 - \hat{h}_2)} = 1{,}95 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$$

◀

Dispositivos de Estrangulamento

Esses componentes são usados para reduzir a pressão de fluidos que escoam. A redução de pressão pode ser realizada colocando-se simplesmente uma restrição na linha de fluxo, tal como uma válvula parcialmente aberta ou um "tampão" poroso. Considerando-se que esses dispositivos ocupam um volume relativamente pequeno, o tempo de residência do fluido que escoa é pequeno. Conseqüentemente, a perda de energia por transferência de calor é pequena. Portanto, podemos desprezar a transferência de calor. Como também não existe trabalho de eixo, o balanço de energia se reduz a uma equação muito simples, como ilustra o próximo exemplo.

▶ EXEMPLO 2.19
Cálculo de Dispositivo de Estrangulamento

Água a 350°C flui para dentro de um "tampão" poroso a partir de uma linha a 10 MPa. A água sai a 1 bar. Qual é a temperatura de saída?

SOLUÇÃO Inicialmente, traçamos um diagrama do sistema, como pode ser visto na Figura E2.19.

Um balanço de energia em estado estacionário com um fluxo de entrada e um fluxo de saída é apropriado para este sistema. Admitiremos que a energia cinética macroscópica do fluxo é desprezível e que o "tampão" poroso é tão pequeno que não permite que a taxa de transferência de calor seja significativa. Reescrevendo a Equação (2.94) em uma base mássica, obtemos que

$$0 = \dot{m}_1(\hat{h} + \cancelto{0}{\hat{e}_K} + \cancelto{0}{\hat{e}_P})_1 - \dot{m}_2(\hat{h} + \cancelto{0}{\hat{e}_K} + \cancelto{0}{\hat{e}_P})_2 + \cancelto{0}{Q} + \cancelto{0}{W_s}$$

Conseqüentemente, o balanço de energia reduz esse sistema a um processo *isentálpico*:[12]

$$\hat{h}_1 = \hat{h}_2$$

Procurando o valor para o fluxo de entrada no Apêndice B.4, encontramos

$$\hat{h}_1 = 2923{,}4 \text{ [kJ/kg]}$$

Como a entalpia do fluxo 2 se iguala à do fluxo 1, temos duas propriedades intensivas para fixar o estado de saída: $\hat{h}_2$ e P_2. Para determinar a temperatura do fluxo 2, temos que usar interpolação linear. Consultando as tabelas de vapor, observamos que T_2 está em algum lugar entre 200 e

[12]Em geral, o balanço de energia de processos de estrangulamento se reduz a esta forma simples.

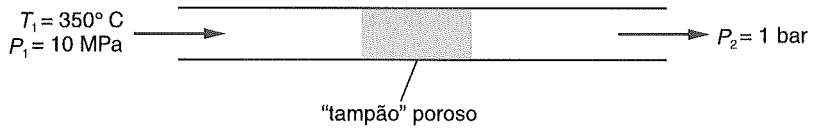


Figura E2.19 Esquema do dispositivo de estrangulamento do Exemplo 2.19.

250°C. Os resultados vistos a seguir foram obtidos a partir da tabela de vapor superaquecido a 100 kPa.

P = 100 kPa	
T[°C]	$\hat{h}$[kJ/kg]
200	2875,3
250	2974,3

A interpolação fornece

$$T_2 = 200 + [\Delta T]\left[\frac{\hat{h}_2 - \hat{h}_{\text{at } 200}}{\hat{h}_{\text{at } 250} - \hat{h}_{\text{at } 200}}\right] = 200 + [50]\left[\frac{2923{,}4 - 2875{,}3}{2974{,}3 - 2875{,}3}\right] = 224[^\circ\text{C}] \quad \blacktriangleleft$$

▶ 2.9 CICLOS TERMODINÂMICOS E O CICLO DE CARNOT

Um ciclo termodinâmico descreve um conjunto de processos por meio dos quais um sistema retorna ao mesmo estado em que estava inicialmente. Visto que o sistema retorna a seu estado inicial depois que o ciclo foi concluído, todas as propriedades têm os mesmos valores que tinham originalmente. Os ciclos geralmente são usados para produzir potência ou fornecer refrigeração. A vantagem de se executar um ciclo termodinâmico é que, uma vez que o sistema retorna ao seu estado inicial, o ciclo pode ser repetido continuamente. Há diversos exemplos de ciclos termodinâmicos; nesta seção, examinamos um desses ciclos — o ciclo de Carnot.[13] No Capítulo 3, aprenderemos que um ciclo de Carnot representa o tipo mais eficiente de ciclo possível.

A Figura 2.17 mostra um gás ideal em uma montagem pistão–cilindro sendo submetido a um ciclo de Carnot. Nesse ciclo, o gás passa por quatro processos *reversíveis* através dos quais ele volta ao seu estado inicial. Dois processos ocorrem isotermicamente, intercalados com dois processos adiabáticos. Esses processos foram analisados, individualmente, na Seção 2.7. Considere um gás que está inicialmente no estado 1 a uma pressão P_1 e uma temperatura T_1, como mostra o topo da Figura 2.17. A primeira etapa de um ciclo de Carnot é uma expansão isotérmica reversível, na qual o gás é exposto a um reservatório quente à temperatura T_H; o gás ganha energia em forma de calor, Q_H, como indica o diagrama. Durante esse processo, que leva o sistema do estado 1 ao estado 2 (em P_2 e T_2), a pressão diminui enquanto a temperatura permanece a mesma. A montagem pistão–cilindro é transferida então para um ambiente adiabático (bem isolado) e se expande posteriormente para o estado 3. Nesta etapa, tanto T como P diminuem. Em ambos os processos de expansão, trabalho é realizado pelo sistema sobre as vizinhanças; ou seja, obtemos trabalho útil a partir do sistema. O sistema então é submetido a dois processos de compressão reversíveis. Primeiro, ele é isotermicamente comprimido, sendo colocado em contato com um reservatório térmico frio à temperatura T_C. O gás perde uma determinada quantidade de energia em forma de calor, Q_C, para o reservatório frio. Esse processo leva o sistema para o estado 4 (P_4, T_4). O sistema retorna ao seu estado inicial (estado 1) através de uma compressão adiabática.

[13] Este ciclo foi concebido em 1824 por Sadi Carnot, engenheiro francês, para explorar a eficiência máxima possível que poderia ser obtida das máquinas a vapor da sua época.

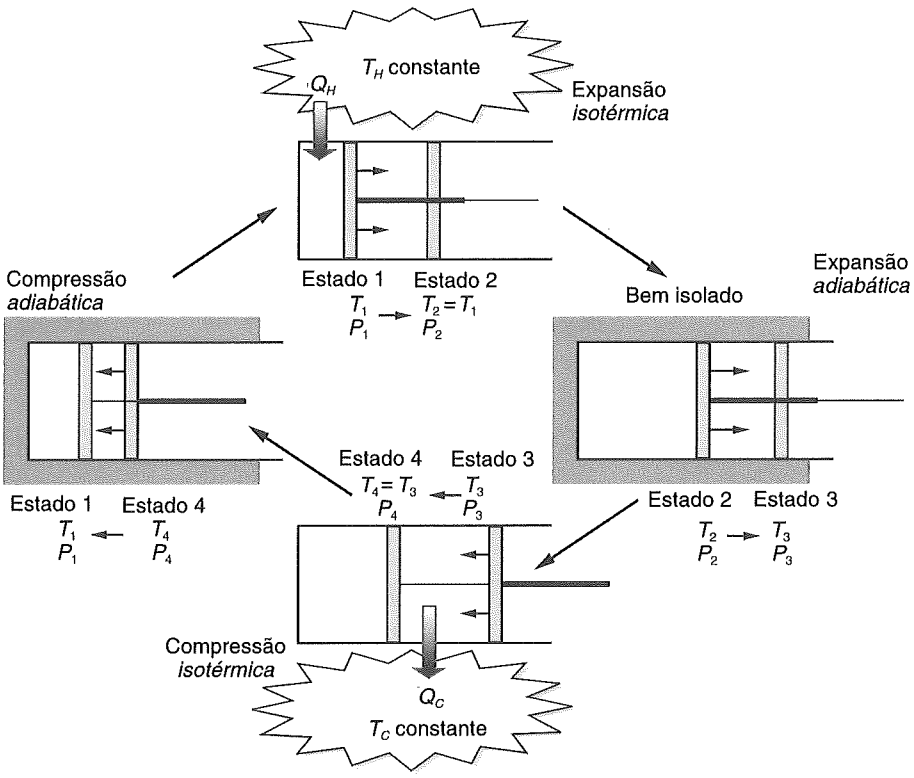


Figura 2.17 Um gás ideal executando um ciclo de Carnot. O ciclo de Carnot consiste em quatro processos reversíveis por meio dos quais o gás retorna ao seu estado original.

O trabalho líquido obtido em um ciclo de Carnot é determinado pela soma do trabalho obtido em todos os quatro processos:

$$-W_{\text{líq}} = |W_{12}| + |W_{23}| - |W_{34}| - |W_{41}| \tag{2.95}$$

Como o efeito global do ciclo de potência é liberar trabalho a partir do sistema para as vizinhanças, o sinal do $W_{\text{líq}}$ é negativo. O subscrito "*ij*" nos termos da Equação (2.95) refere-se ao trabalho que se obtém indo do estado i para o estado j. Valores absolutos são usados para distinguir explicitamente as etapas em que o trabalho é realizado pelo sistema daquelas em que temos que fornecer trabalho para o sistema.

O trabalho líquido obtido de um ciclo de Carnot também pode ser calculado aplicando-se a primeira lei ao ciclo inteiro. Como o ciclo retorna o sistema ao seu estado original, sua energia interna tem que ter o mesmo valor que no começo do ciclo. Logo,

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0 = W_{\text{líq}} + Q_{\text{líq}} \tag{2.96}$$

Comparando as Equações (2.95) e (2.96), vemos que

$$-W_{\text{líq}} = Q_{\text{líq}} = \overset{Q_H}{Q_{12}} + \overset{0}{Q_{23}} + \overset{Q_C}{Q_{34}} + \overset{0}{Q_{41}} = |Q_H| - |Q_C| \tag{2.97}$$

Vemos que o trabalho líquido obtido é a diferença entre o calor absorvido do reservatório quente, Q_H, e o calor transferido para o reservatório frio, Q_C. Um modo alternativo de representar esquematicamente o ciclo de Carnot é mostrado na Figura 2.18*a*. Este esquema dá uma avaliação da energia transferida entre a máquina de Carnot e as vizinhanças. Dentro do círculo que é indicado como a "máquina de Carnot", existem os quatro processos descritos na Figura 2.17. A eficiência, η, do ciclo é definida como o trabalho líquido obtido dividido pelo calor absorvido do reservatório quente:

$$\eta \equiv \frac{\text{trabalho líquido}}{\text{calor absorvido do reservatório quente}} = \frac{W_{\text{líq}}}{Q_H} \tag{2.98}$$

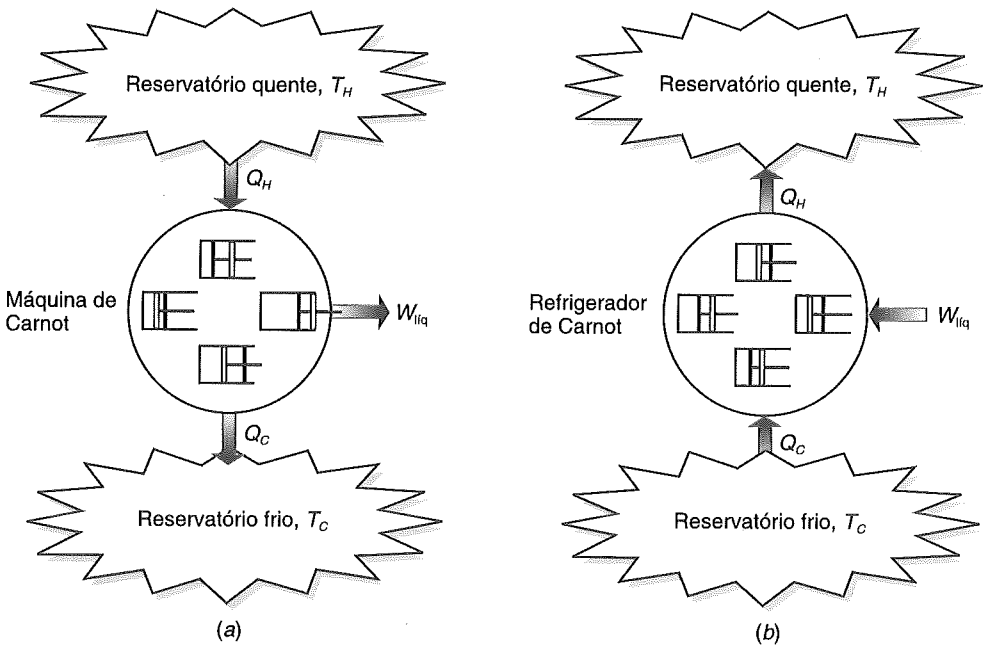


Figura 2.18 Representação alternativa do ciclo de Carnot. (*a*) "máquina" de Carnot; (*b*) refrigerador de Carnot.

Para uma determinada quantidade de energia disponível a partir do reservatório quente via Q_H, a eficiência será maior quanto mais trabalho obtivermos. Digamos, por exemplo, que a temperatura alta no reservatório quente seja obtida a partir da combustão de carvão. Uma eficiência alta significa que podemos reduzir a quantidade de carvão necessária para a combustão produzir uma determinada quantidade de trabalho.[14]

Um **ciclo de refrigeração** nos permite esfriar um sistema de modo que possamos armazenar um pouco de sorvete e outras coisas mais. Neste caso, queremos retirar calor de um reservatório frio. Para realizar essa tarefa, trabalho tem que ser transferido a partir das vizinhanças. Assim, seu refrigerador doméstico precisa de eletricidade para manter o sorvete resfriado. A Figura 2.18*b* mostra uma representação esquemática da energia transferida por um ciclo de refrigeração. Fornecemos trabalho ao ciclo de modo a absorver energia via o calor Q_C *a partir do* reservatório frio. Então, transferimos energia em forma de calor Q_H *para* o reservatório quente. Assim, a direção de transferência de calor é oposta àquela do ciclo de potência descrito na Figura 2.18*a*. A performance de um ciclo de refrigeração é medida pelo seu coeficiente de desempenho, CDD (em inglês COP), que é definido da seguinte maneira:

$$\text{CDD} = \frac{Q_C}{W_{líq}} \tag{2.99}$$

Podemos ver, a partir da Equação (2.99), que, quanto maior o CDD, menos trabalho é necessário para produzir um certo nível de resfriamento.

Você pode traçar o ciclo análogo ao da Figura 2.17 que corresponde ao círculo chamado de "refrigerador de Carnot?"

▶ EXEMPLO 2.20
Eficiência do Ciclo de Carnot

Considere 1 mol de um gás ideal em uma montagem pistão–cilindro. Esse gás é submetido a um ciclo de Carnot, que é descrito a seguir. A capacidade calorífica é constante, $c_v = (3/2)R$.

[14]A máquina a vapor foi patenteada por James Watt em 1765. Estas primeiras máquinas a vapor só tinham eficiências de aproximadamente 1%. Como podemos ver, havia muita engenharia a ser feita!

(i) Uma expansão isotérmica, reversível, de 10 bar até 0,1 bar.
(ii) Uma expansão adiabática, reversível, de 0,1 bar e 1000 K até 300 K.
(iii) Uma compressão isotérmica, reversível, a 300 K.
(iv) Uma compressão adiabática, reversível, de 300 K até 1000 K e 10 bar.

Faça a seguinte análise:

(a) Calcule Q, W e ΔU para cada uma das etapas do ciclo de Carnot.
(b) Represente o ciclo em um diagrama Pv.
(c) Calcule a eficiência do ciclo.
(d) Compare η com $1 - (T_C/T_H)$.
(e) Se o que é determinado no item (d) é verdade, em geral, sugira dois modos para tornar o processo anterior mais eficiente.

SOLUÇÃO

(a) Vamos analisar cada uma das etapas separadamente, com um pouco de ajuda dos resultados da Seção 2.7. Simbolizamos cada estado de modo consistente com a Figura 2.17.

(i) O primeiro processo é uma expansão isotérmica, reversível, a 1000 K, a partir do estado 1 a 10 bar até o estado 2 a 0,1 bar. Por definição, a variação de energia interna para um gás ideal a temperatura constante é

$$\Delta U = 0$$

Podemos calcular o trabalho usando um resultado da Seção 2.7:

$$W = \int \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = -38.287 \text{ [J]}$$

O sinal negativo indica que o sistema está executando trabalho sobre as vizinhanças (estamos obtendo trabalho útil). Para determinar o calor trocado, aplicamos a primeira lei:

$$Q_H = \Delta U - W = 38.287 \text{ [J]}$$

(ii) O segundo processo é uma expansão adiabática, reversível, de 0,1 bar e 1000 K até o estado 3 a 300 K. A pressão diminui durante esse processo. Pela definição de um processo *adiabático*:

$$Q = 0$$

Considerando a capacidade calorífica constante, a variação de energia interna torna-se

$$\Delta U = nc_v(T_3 - T_2) = -8730 \text{ [J]}$$

Aplicando a primeira lei, obtemos

$$W = \Delta U = -8730 \text{ [J]}$$

(iii) O terceiro processo é uma compressão isotérmica, reversível, a 300 K. Novamente

$$\Delta U = 0$$

e

$$W = -\int P dV = \int \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_4}{P_3} \qquad \text{(E2.20A)}$$

Entretanto, agora precisamos determinar P_3 e P_4. Da Seção 2.7, sabemos que $PV^k = \text{const}$ para os processos adiabáticos politrópicos (ii) e (iv). Inicialmente determinamos k:

$$k = \frac{c_P}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = 1{,}67$$

Fazendo PV^k igual para os estados 2 e 3 temos:

$$PV^k = P_2 V_2^{1,67} = \frac{(nRT_2)^{1,67}}{P_2^{0,67}} = 7347 = \frac{(nRT_3)^{1,67}}{P_3^{0,67}}$$

Resolvendo para P_3, obtemos:

$$P_3 = \left[\frac{(nRT_3)^{1,67}}{7.347}\right]^{1,5} = 0{,}0052 \text{ bar}$$

Semelhantemente para P_4:

$$PV^k = P_1V_1^{1,67} = \frac{(nRT_1)^{1,67}}{P_1^{0,67}} = 335 = \frac{(nRT_4)^{1,67}}{P_4^{0,67}}$$

e

$$P_4 = \left[\frac{(nRT_4)^{1,67}}{335}\right]^{1,5} = 0{,}52 \text{ bar}$$

Desse modo, o trabalho dado pela Equação (E2.20A) é:

$$W = nRT \ln \frac{0{,}52 \text{ bar}}{0{,}0052 \text{ bar}} = 11.486 \text{ [J]}$$

O trabalho é positivo para esse processo de compressão. A partir da primeira lei,

$$Q_C = \Delta U - W = -11.486 \text{ [J]}$$

(iv) O quarto processo é uma compressão adiabática reversível a partir do estado 4 a 300 K e 0,52 bar de volta ao estado 1 a 1000 K e 10 bar (processo 4 → 1). Depois desse processo, o gás pode repetir as etapas (i), (ii)... Novamente, para essa compressão adiabática:

$$Q = 0$$

Considerando-se a capacidade calorífica constante, a variação de energia interna torna-se

$$\Delta U = nc_v(T_4 - T_1) = 8730 \text{ [J]}$$

Aplicando a primeira lei, obtemos

$$W = \Delta U = 8730 \text{ [J]}$$

Um resumo de ΔU, W e Q para os quatro processos e os valores totais para o ciclo é apresentado na Tabela E2.20A. Obtemos um trabalho líquido de 26,8 kJ após um ciclo.

(b) Para traçar esse processo em um diagrama Pv, inicialmente calculamos o volume molar em cada estado usando a lei do gás ideal. Os resultados podem ser vistos na Tabela E2.20B. Um esboço do diagrama Pv (fora de escala) é apresentado na Figura E2.20. O trabalho para um processo reversível é dado pela área sob a curva Pv; logo, o trabalho líquido é dado pela área sombreada no gráfico da Figura E2.20. As isotermas, T_H e T_C, para os processos (i) e (iii) também estão assinaladas.

(c) A eficiência é dada pela Equação 2.98:

$$\eta \equiv \frac{\text{trabalho líquido}}{\text{calor absorvido do reservatório quente}} = \frac{26.800}{38.287} = 0{,}70 \qquad \text{(E2.20B)}$$

Na prática, as usinas de energia elétrica têm eficiências em torno de 40%.

(d) Aplicando a relação aos dados do problema, obtemos:

$$1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{300}{1000} = 0{,}7 \qquad \text{(E2.20C)}$$

Comparando os valores das Equações (E2.20B) e (E2.20C), temos:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} \qquad \text{(E2.20D)}$$

TABELA E2.20A Resultados dos Cálculos para o Ciclo Carnot do Exemplo 2.20

Processo	ΔU[J]	W[J]	Q[J]
(i) Estado 1 a 2	0	−38.287	38.287
(ii) Estado 2 a 3	−8.730	−8.730	0
(iii) Estado 3 a 4	0	11.486	−11.486
(iv) Estado 4 a 1	8.730	8.730	0
Total	0	−26.800	26.800

TABELA E2.20B *T*, *P* e *v* para o Ciclo de Carnot do Exemplo 2.20

Estado	T[K]	P[bar]	v[m³/mol]
1	1000	10	0,0083
2	1000	0,1	0,8314
3	300	0,0052	4,80
4	300	0,52	0,048

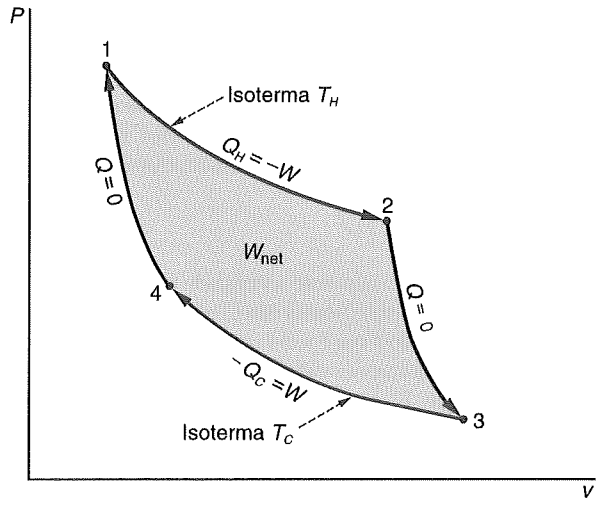


Figura E2.20 Diagrama *Pv* de um ciclo de Carnot. A área sombreada representa o trabalho líquido obtido em um ciclo.

(e) Se a Equação (E2.20D) é válida, o processo pode se tornar mais eficiente por meio do aumento de T_H ou da diminuição de T_C. Observe que essas opções deslocam as isotermas desenhadas na Figura E2.20 para cima e para baixo, respectivamente. Assim, o aumento de T_H ou a diminuição de T_C faz com que a área sombreada, que representa o trabalho líquido, seja maior. Aprenderemos no Capítulo 3 que, em geral, a Equação (E2.20D) é de fato verdadeira. Entretanto, também podemos chegar a essa conclusão percebendo que as isotermas na Figura E2.20 estão fixas no plano *Pv*. ◀

▶ 2.10 RESUMO

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia total no Universo é constante. O balanço de energia foi desenvolvido para sistemas fechados e para sistemas abertos. Por exemplo, a equação integrada da primeira lei para um **sistema fechado**, escrita em forma extensiva, é

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W \tag{2.28}$$

Para **sistemas abertos**, é conveniente escrever a primeira lei com base nas taxas. A equação integrada, em forma extensiva, é

$$\left(\frac{dU}{dt} + \frac{dE_K}{dt} + \frac{dE_P}{dt}\right)_{sis} = \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_{\text{entrada}}(h + e_K + e_P)_{\text{entrada}} - \sum_{\text{saída}} \dot{n}_{\text{saída}}(h + e_K + e_P)_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.46}$$

Também desenvolvemos estas equações nas formas intensivas, tanto em base mássica quanto em base molar, e para incrementos diferenciais. Dado um problema físico, temos que determinar quais termos nessas equações são importantes e quais termos são desprezíveis ou nulos. Temos também que identificar se o modelo de gás ideal ou as tabelas de propriedades são necessárias para resolver o problema.

Aplicamos a primeira lei a muitos sistemas de engenharia. Exemplos de sistemas fechados incluem tanques rígidos e expansão/compressão isotérmica ou adiabática em uma montagem pistão–cilindro. Sistemas abertos em estado estacionário foram exemplificados por bocais, difusores, turbinas, bombas, trocadores de calor e dispositivos de estrangulamento. Problemas de sistemas abertos transientes incluíram o enchimento e o esvaziamento de um tanque, e exemplos de ciclos termodinâmicos foram dados pelos ciclos de potência e de refrigeração de Carnot. Entretanto, você deve compreender bem os conceitos desenvolvidos para não ficar restrito aos sistemas discutidos anteriormente, mas ser capaz de aplicar a primeira lei a qualquer sistema de interesse.

Um processo é **reversível** se, ao final do processo, o sistema puder retornar ao seu estado original sem qualquer efeito líquido (ou resultante) sobre as vizinhanças. Este resultado só ocorre quando a força motriz é infinitesimalmente pequena. O caso reversível representa o limite do que é possível no mundo real — ele nos dá o trabalho máximo que podemos obter (do sistema) ou o trabalho mínimo que temos que fazer (sobre o sistema). Além disso, *somente* em um processo reversível é que podemos substituir a pressão externa pela pressão do sistema no cálculo do trabalho *Pv*. Processos reais são **irreversíveis**. Eles têm atrito e são realizados com *forças motrizes* finitas. Em um processo irreversível,

mesmo que o sistema retorne ao seu estado original, as vizinhanças terão sido alteradas. Podemos comparar a quantidade de trabalho necessária em um processo irreversível com a de um processo reversível definindo o **fator de eficiência**, η. Nossa estratégia para os processos irreversíveis, reais, muitas vezes consiste em resolver um problema para o processo reversível, idealizado, e depois corrigi-lo para as irreversibilidades usando o fator de eficiência correspondente.

A propriedade termodinâmica **entalpia**, h, é definida como:

$$h \equiv u + Pv \tag{2.43}$$

Vimos inicialmente a utilidade de h em descrever fluxos que escoam para dentro e para fora de sistemas abertos. Nesses casos, temos que levar em conta a energia interna do fluxo e o **trabalho de fluxo** associado à sua entrada ou saída do sistema. A entalpia leva em conta esses dois efeitos. A entalpia também descreve os efeitos combinados de energia interna e trabalho Pv para sistemas fechados a **P constante**. Portanto, experimentos feitos em sistemas fechados, a pressão constante, são convenientemente descritos usando-se entalpia. Por exemplo, dados experimentais para a variação de energia associada a mudanças de fase e reações químicas são geralmente tabelados usando-se a entalpia.

Em nível **molecular**, a energia interna engloba as energias cinética e potencial das moléculas. Variações da energia interna estão presentes em diversas manifestações **macroscópicas**, inclusive mudanças de temperatura, mudanças de fase e mudanças na estrutura das substâncias químicas, ou seja, nas reações químicas. Uma variação da energia interna que se manifesta por meio de mudanças de temperatura é freqüentemente chamada de **calor sensível**. Podemos associar o aumento de energia cinética molecular e, portanto, de u com a temperatura a três modos pelos quais as moléculas podem obter energia cinética: translacional, vibracional e rotacional. Podem-se obter variações de energia devidas ao calor sensível usando a **capacidade calorífica** ou por meio das tabelas de propriedades. A dependência da capacidade calorífica de uma substância com a temperatura é freqüentemente ajustada a um polinômio do tipo

$$c_P = A + BT + CT^2 + DT^{-2} + ET^3 \tag{2.59}$$

Os parâmetros A, B, C, D e E para alguns gases ideais são dados no Apêndice A.2. Parâmetros de capacidade calorífica a pressão constante de alguns líquidos e sólidos também são dados nesse apêndice. Um gás ideal constitui um caso especial: toda a sua energia interna advém de sua energia cinética molecular — ela é somente uma função de T. Estamos nos referindo a uma variação de energia que resulta em transformações de fase como calor latente. Essa energia está associada aos diferentes graus de atração entre as moléculas nas diferentes fases. Dados para o calor latente são apresentados como entalpias de vaporização, fusão e sublimação. Esses valores geralmente são dados a 1 bar; porém, usando esses valores podemos construir caminhos hipotéticos para determinar os calores latentes a qualquer pressão. As variações de energia interna associadas a reações químicas podem ser atribuídas às diferenças de energia entre as ligações químicas dos reagentes e dos produtos. A entalpia de uma dada reação química pode ser determinada a partir de dados disponíveis de entalpias de formação.

▶ 2.11 PROBLEMAS

2.1 Considere aquela toalha que você usou para se secar depois da sua última chuveirada. Depois de lavada, a toalha tem que ser seca para que possa ser usada novamente. Estime quanta energia é necessária para secar a toalha depois que ela foi lavada. Explicite todas as suposições feitas. Agora considere o secador doméstico (ou o da lavanderia). Se a toalha é o *único* artigo colocado no secador, estime quanta energia é necessária para secar a toalha. Qual é a eficiência do processo? Você pode sugerir algum modo para torná-lo mais eficiente?

2.2 Considere uma xícara de água fria. Esboce de quantas maneiras você acha que é possível elevar a temperatura da água.

2.3 Considere a compressão de uma mola colocando uma massa grande sobre ela. O grau a que a mola é comprimida está relacionado com a constante da mola, k. A força exercida pela mola sobre a massa é dada por:

$$F = -kx$$

em que x representa a distância da mola comprimida a partir da sua posição não-comprimida. A compressão de uma mola representa energia potencial ou energia interna?

2.4 Considere uma tira grossa de borracha e expanda-a esticando-a. Se você segurá-la com os lábios, sentirá que ela está mais quente. Porém, vimos que a temperatura de um gás em uma montagem pistão–cilindro esfria quando há expansão. Explique esses resultados opostos no contexto de um balanço de energia.

2.5 Se você borrifar água em uma frigideira muito quente, a água vai evaporar. Porém, você pode conseguir o resultado paradoxal de que a temperaturas mais altas as gotas de água levarão mais tempo para evaporar do que a temperaturas mais baixas. Explique esse resultado.

2.6 Em um dia quente de verão, seu companheiro de quarto sugere que você abra o refrigerador para esfriar o apartamento. Escolhendo o apartamento inteiro como o sistema, faça uma análise através da primeira lei para decidir se essa idéia tem mérito.

2.7 Você está fazendo planos para ficar aquecido durante o inverno. Devido ao seu horário "apertado", em geral você está longe de casa durante o dia todo. Você sabe que custa muito manter os aquecedores elétricos ligados para manter a casa aquecida. Entretanto, foi dito que é mais eficiente deixar a casa aquecida o dia todo do que desligar o aquecedor durante o dia e ligá-lo novamente à noite, ao chegar em casa. Você acha que a termodinâmica pode ser capaz de solucionar este assunto? Trace um esquema do sistema, das vizinhanças e da fronteira. Ilustre os processos alternativos. Qual é a sua escolha para economizar potência? Justifique sua resposta.

2.8 Considere a água fervendo em uma chaleira de chá. Digamos que a água leve em torno de 10 min para fazer com que 1 L de H_2O saída da torneira a 25°C comece a ferver. Qual é o calor total de entrada, Q? Qual é a taxa de entrada de calor, $\dot{Q}$?

2.9 Considere um processo que leva vapor de um estado inicial, no qual $P = 1$ bar e T = 400°C, para um estado em que $P = 0{,}5$ bar e $T = 200$°C. Calcule a variação de energia interna para esse processo usando as seguintes fontes de dados: (a) as tabelas de vapor; (b) a capacidade calorífica de gás ideal.

2.10 Considere uma montagem pistão–cilindro que contém 2,5 L de um *gás ideal* a 30°C e 8 bar. O gás se expande reversivelmente a 5 bar.
(a) Escreva um balanço de energia para esse processo (você pode desprezar variações na energia potencial e na energia cinética).
(b) Suponha que o processo seja realizado isotermicamente. Qual é a variação de energia interna, ΔU, para o processo? Qual é o trabalho, W, feito durante o processo? Quanto de calor é transferido, Q?
(c) Se o processo for realizado adiabaticamente (em vez de isotermicamente), a temperatura final será mais alta, igual ou mais baixa do que 30°C? Explique.

2.11 Cinco moles de nitrogênio se expandem de um estado inicial a 3 bar e 88°C para um estado final a 1 bar e 88°C. Você pode considerar que o N_2 se comporta como um gás ideal. Responda às perguntas para cada um dos processos *reversíveis* a seguir:
(a) O primeiro processo é uma expansão isotérmica. (i) Trace o caminho em um diagrama Pv e assinale-o como caminho A. (ii) Calcule: w, q, Δu, Δh.
(b) O segundo processo é um aquecimento a pressão constante seguido de um resfriamento a volume constante. (i) Trace o caminho no mesmo diagrama Pv e assinale-o como caminho B. (ii) Calcule: w, q, Δu, Δh.

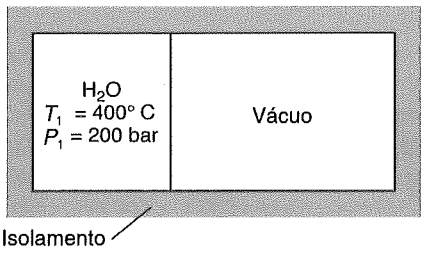
2.12 Em seu laboratório, que está a 21°C, existe um bloco de alumínio de 5 kg. Você deseja aumentar a temperatura do bloco até 50°C. Quanto de calor em [J] deve ser fornecido?

2.13 Uma montagem pistão–cilindro contém 3 kg de vapor a uma pressão de 100 bar e uma temperatura de 400°C. O pistão–cilíndrico é submetido a um processo por meio do qual se expande contra uma pressão constante de 20 bar, até que o equilíbrio de forças seja estabelecido. Durante o processo, o pistão gera 748.740 [J] de trabalho. A água *não* é um gás ideal nessas condições. Determine a temperatura final em K e o calor transferido (em [J]) durante o processo.

2.14 Considere uma montagem pistão–cilindro que contém 1 mol de gás ideal, A. O sistema está bem isolado. Seu volume inicial é 10 L e a pressão inicial, 2 bar. Deixa-se o gás expandir contra uma pressão externa constante de 1 bar até que ele alcance o equilíbrio mecânico. Esse é um processo reversível? Qual é a temperatura final do sistema? Quanto de trabalho foi obtido? Para o gás A: $c_V = (5/2)R$.

2.15 Para uma montagem pistão–cilindro bem isolada, descrita no Problema 2.14, contendo 1 mol de gás ideal, descreva o processo pelo qual você pode obter o trabalho máximo a partir do sistema. Calcule o valor para o trabalho. Qual é a temperatura final? Por que T é menor que a temperatura calculada no Problema 2.14?

2.16 O recipiente isolado mostrado a seguir tem dois compartimentos separados por uma membrana. Em um lado existe 1 kg de vapor a 400°C e 200 bar. No outro lado existe vácuo. A membrana se rompe, de modo que todo o volume é preenchido. A pressão final é de 100 bar. Determine a temperatura final do vapor e o volume do vaso.



2.17 Uma membrana divide um tanque rígido, bem isolado, de 2 m^3, em duas partes iguais. O lado esquerdo contém um gás ideal [c_p = 30 J/(mol K)] a 10 bar e 300 K. O lado direito não contém nada; existe vácuo. Forma-se um pequeno orifício na membrana e o gás vaza lentamente para o lado esquerdo e, finalmente, a temperatura no tanque se iguala. Qual é a temperatura final? Qual é a pressão final?

2.18 Considere uma montagem pistão–cilindro contendo 10 kg de água. Inicialmente o gás tem uma pressão de 20 bar e ocupa um volume de 1,0 m^3. Nessas condições, a água não se comporta como um gás ideal.

(a) O sistema agora executa um processo **reversível** no qual ele é comprimido até 100 bar. A relação pressão–volume é dada por:

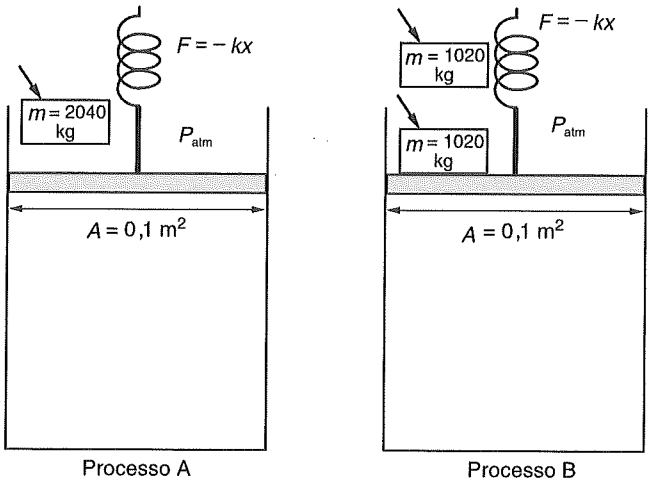
$$Pv^{1,5} = \text{constante}$$

Quais são a temperatura final e a energia interna final do sistema? Esboce esse processo em um diagrama *Pv*. Trace a área que representa o trabalho para esse processo. Calcule o trabalho feito durante esse processo. Quanto de calor foi trocado?

(b) Considere um processo diferente por meio do qual o sistema alcança o *mesmo estado final que no item (a)*. Neste caso, um bloco grande é colocado sobre o pistão, forçando a sua compressão. Esboce esse processo em um diagrama *Pv*. Trace a área que representa o trabalho para esse processo. Calcule o trabalho feito durante esse processo. Quanto de calor foi trocado?

(c) Você pode pensar em um processo por meio do qual o sistema poderia ir do estado inicial até o estado final sem troca *líquida* de calor com as vizinhanças? Descreva tal processo, colocando valores numéricos onde quer que seja possível e faça o seu esboço em um diagrama *Pv*.

2.19 Considere a montagem pistão–cilindro contendo um gás puro mostrada a seguir. O volume inicial do gás é 0,05 m^3, a pressão inicial é 1 bar e a área da seção reta do pistão é 0,1 m^2. Inicialmente a mola não exerce qualquer força sobre o pistão muito fino.



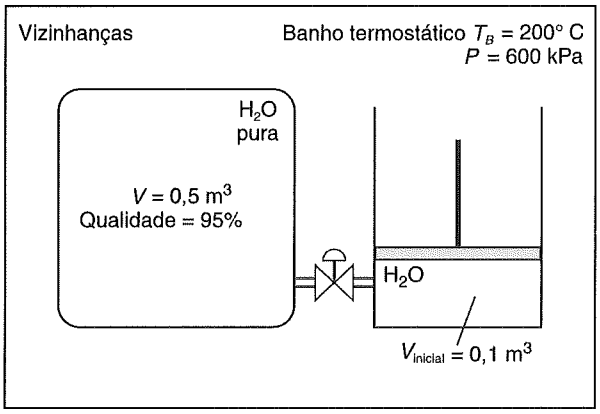
(a) Um bloco de massa m = 2040 kg é colocado então sobre o pistão. O volume final é 0,03 m^3 e a pressão final é 2 × 10^5 Pa. Pode-se admitir que a força exercida pela mola sobre o pistão varia linearmente com x e que a mola é muito "apertada", de modo que o volume do gás nunca é menor que o volume final. Trace precisamente o processo em um diagrama *Pv*, assinalando-o como "processo A". Trace a área que representa o trabalho para esse processo. Qual é o valor do trabalho? [*Sugestão*: inicialmente determine o valor da constante da mola, k.]

(b) Considere agora um processo em que um bloco de massa igual a 1020 kg é colocado sobre o pistão no *estado inicial original*. Depois que o gás contido em seu interior foi comprimido, outro bloco de massa igual a 1020 kg é colocado sobre o pistão. Trace o processo no mesmo diagrama *Pv*, assinalando-o como "processo B". Trace a área que representa o trabalho para esse processo. Qual é o valor do trabalho?

(c) Descreva o processo em que será necessária a quantidade mínima de trabalho para comprimir o pistão. Trace o processo no mesmo diagrama *Pv*, assinalando-o como "processo C". Trace a área que representa o trabalho para esse processo. Qual é o valor do trabalho?

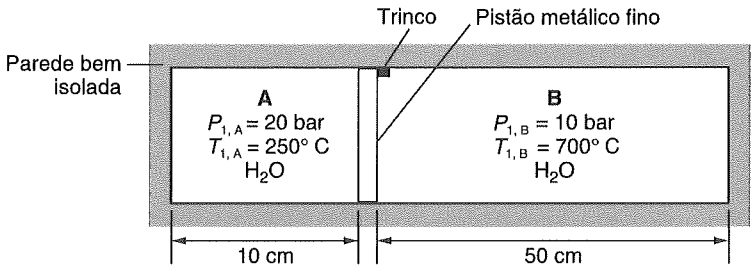
2.20 Um tanque rígido de volume igual a 0,5 m^3 é conectado a uma montagem pistão–cilindro por uma válvula, como se mostra a seguir. Ambos os recipientes contêm água pura. Eles são imersos em um banho de temperatura constante igual a 200°C e 600 kPa. Considere o tanque e a montagem pistão–cilindro como o sistema e o banho de temperatura constante como as vizinhanças. *Inicialmente* a

válvula está fechada e ambas as unidades estão em equilíbrio com as vizinhanças (o banho). O tanque rígido contém água saturada com uma qualidade de 95% (isto é, 95% da massa de água são vapor). A montagem pistão–cilindro tem inicialmente um volume de 0,1 m³.



A válvula é então aberta. A água flui para dentro do pistão–cilindro até que se alcance o equilíbrio. Para esse processo, determine o trabalho, W, feito pelo pistão; a variação de energia interna, ΔU, do sistema; e o calor transferido, Q.

2.21 Considere o recipiente rígido, bem isolado, mostrado a seguir. Dois compartimentos, A e B, contêm H_2O e estão separados por um pistão metálico fino. O lado A tem 10 cm de comprimento. O lado B tem 50 cm de comprimento. A área da seção reta é 0,1 m². O compartimento esquerdo está inicialmente a 20 bar e 250°C; o compartimento direito está inicialmente a 10 bar e 700°C. O pistão é inicialmente mantido no lugar por um trinco. O trinco é afastado, e o pistão se move até que a pressão e a temperatura nos dois compartimentos fiquem iguais. Determine a temperatura final, a pressão final e a distância em que o pistão se moveu.



2.22 Quando você abre uma lata de refrigerante (ou cerveja), o CO_2 comprimido se expande irreversivelmente contra a atmosfera quando borbulha para cima através da bebida. Admita que o processo é adiabático e que o CO_2 tem uma pressão inicial de 3 bar. Considere que o CO_2 é um gás ideal, com uma capacidade calorífica constante de c_P = 37 [J/(mol K)]. Qual é a temperatura final do CO_2 depois que ele alcança a pressão atmosférica?

2.23 Determine o trabalho Pv necessário para encher uma bola até um diâmetro de 30 cm. O valor calculado levou em conta todo o trabalho que é necessário? Explique.

2.24 Você tem um recipiente rígido de volume igual a 0,01 m³ no qual você deseja armazenar água em seu ponto crítico. Para realizar essa tarefa, você começa com água pura saturada a 1 bar e a aquece.
(a) Quanto de água você necessita?
(b) Qual é a qualidade de água de que você precisa para começar este processo?
(c) Quanto calor em [J] será necessário?

2.25 Em uma tentativa de economizar dinheiro para compensar um déficit de orçamento, foi determinado que o aquecimento por meio de vapor nos corredores de uma determinada indústria química será paralisado às 6 h da tarde e voltará às 6 h da manhã, para azar dos engenheiros químicos que, devido a um projeto de computação exageradamente longo, terão de trabalhar durante esse período. Entretanto, os ventiladores permanecerão ligados, deixando o edifício inteiro aproximadamente à mesma temperatura. Bem, as coisas não vão tão depressa quanto você esperava e está ficando frio no laboratório de computação. Você olha para o relógio; já são 10 h da noite e a temperatura já caiu a meio caminho entre os confortáveis 22°C que foram mantidos durante o dia para os 2°C da temperatura externa (ou seja, a temperatura está a 12°C às 10 h da noite). Como provavelmente estará lá toda a noite e

precisa de uma diversão, você decide calcular qual será o valor da temperatura no laboratório às 6 h da manhã. Você pode admitir que a temperatura externa permanece constante a 2°C de 6 h da tarde às 6 h da manhã. Você pode considerar a transferência de calor como sendo dada pela seguinte expressão:

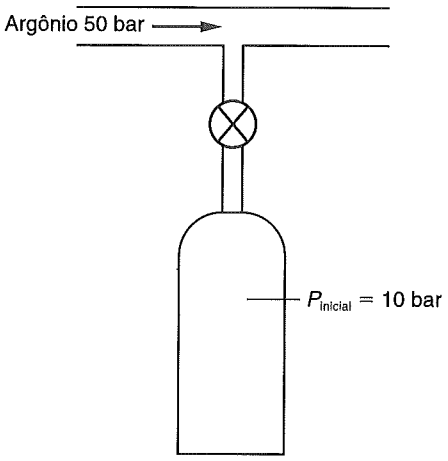
$$q = h(T - T_{viz})$$

sendo h uma constante.
(a) Faça o gráfico da maneira como você acha que a temperatura será uma função do tempo. Explique.
(b) Calcule qual será a temperatura às 6 h da manhã.

2.26 Explique por que freqüentemente se forma gelo na válvula de um tanque de gás comprimido (pressão alta) quando esta é aberta para a atmosfera e o gás escapa. De onde vem a H_2O?

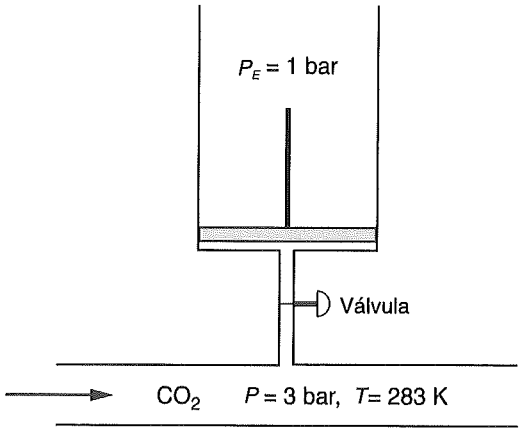
2.27 Vapor a 6 MPa e 400°C está fluindo em um tubo. Conectado a esse tubo por uma válvula existe um tanque de volume igual a 0,4 m³. O tanque inicialmente contém vapor de água saturado a 1 MPa. A válvula é aberta e o tanque enche de vapor até que a pressão alcança 6 MPa, quando então a válvula é fechada. O processo ocorre adiabaticamente. Determine qual é a temperatura no tanque quando a válvula é fechada.

2.28 Considere o enchimento de um cilindro de argônio comprimido a partir de uma linha de abastecimento de alta pressão, como mostramos a seguir. Antes de iniciar essa operação, o cilindro contém 10 bar de argônio à temperatura ambiente. Então, a válvula é aberta expondo o tanque a uma linha de 50 bar à temperatura ambiente até que a pressão do cilindro alcança 50 bar. A válvula é então fechada. Considere para o argônio que $c_P = (5/2)R$ e que a massa molecular é 40 kg/kmol. Você pode usar o modelo de gás ideal.

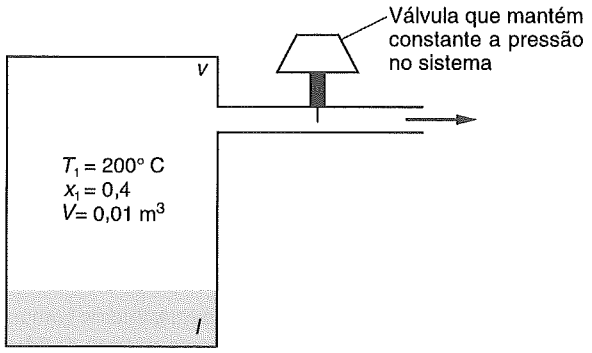


(a) Qual é a temperatura depois que a válvula é fechada?
(b) Se o cilindro for deixado por muito tempo no armazenamento, quanto calor será transferido (em kJ/kg)?
(c) Qual é a pressão do cilindro quando ele é transportado (depois que foi armazenado por muito tempo)?

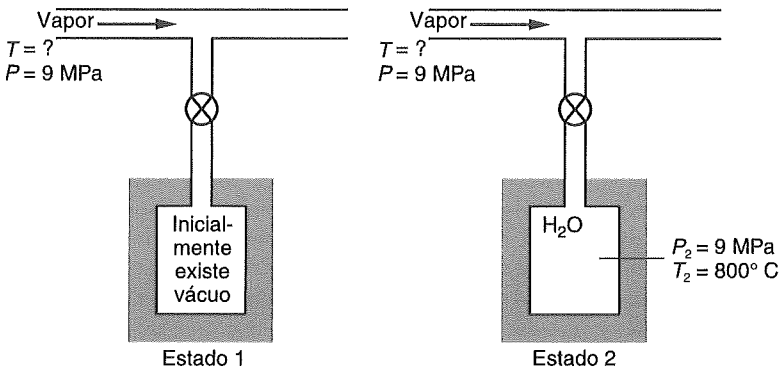
2.29 Uma montagem pistão–cilindro bem isolada é conectada a uma linha de fornecimento de CO_2 por uma válvula, como mostramos a seguir. Inicialmente não há CO_2 na montagem pistão–cilindro. A válvula é então aberta e o CO_2 flui para o interior do cilindro. Qual é a temperatura do CO_2 quando o volume dentro da montagem pistão–cilindro alcança 0,1 m³? Quanto de CO_2 entrou no tanque? Considere o CO_2 um gás ideal, com uma capacidade calorífica constante de $c_P = 37$ [J/(mol K)].



2.30 Um tanque rígido tem um volume de 0,01 m³. Inicialmente, o tanque contém água saturada a uma temperatura de 200°C e com uma qualidade de 0,4. O topo do tanque contém uma válvula reguladora de pressão que mantém o vapor a pressão constante. Esse sistema executa um processo por meio do qual ele é aquecido até que todo o líquido se vaporiza. Quanto de calor (em [kJ]) é necessário? Você pode admitir que não há queda de pressão na linha de saída.

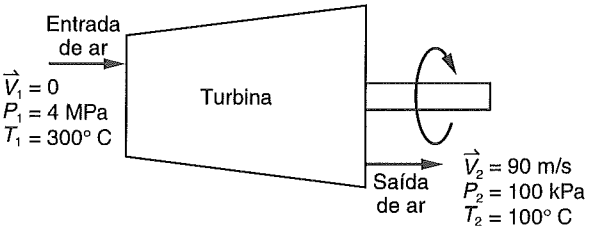


2.31 Você deseja medir a temperatura e a pressão do vapor que flui em um duto. Para fazer isto, você conecta um tanque bem isolado de volume igual a 0,4 m³ a esse duto por meio de uma válvula. O tanque está inicialmente vazio. A válvula é aberta, e o tanque se enche de vapor até a pressão de 9 MPa. A essa altura, a pressão do tubo e a pressão do tanque são iguais, e não há mais fluxo de vapor através da válvula. A válvula foi então fechada. A temperatura medida depois que a válvula foi fechada é igual a 800°C. O processo ocorre adiabaticamente. Determine a temperatura (em [K]) do vapor que flui no duto. Você pode admitir que o vapor no duto permanece à mesma temperatura e à mesma pressão ao longo do processo.



2.32 Um gerador elétrico acoplado a uma cachoeira produz uma potência elétrica média de saída de 5 kW. A potência é usada para carregar uma bateria de armazenamento. A transferência de calor a partir da bateria ocorre a uma taxa constante de 1 kW.
(a) Determine a quantidade total de energia armazenada na bateria, (em [kJ]) em 10 horas de operação.
(b) Se a vazão da água é 200 kg/s e a conversão de energia cinética em energia elétrica tem uma eficiência de 50%, qual é a velocidade média (em m/s) da água? Para onde vai o resto da energia?

2.33 Ar entra em uma turbina bem isolada operando em estado estacionário a uma velocidade desprezível a 4 MPa e 300°C. O ar se expande para uma pressão de saída de 100 kPa. A velocidade de saída e a temperatura são 90 m/s e 100°C, respectivamente. O diâmetro da saída é 0,6 m. Determine a potência desenvolvida pela turbina (em kW). Você pode admitir que o ar se comporta como um gás ideal ao longo do processo.



2.34 Etileno (C_2H_4) a 100°C passa através de um aquecedor e emerge a 200°C. Calcule o calor fornecido por mol de etileno que passa. Você pode admitir que o etileno se comporta como um gás ideal.

2.35 Propano a 350°C e 600 cm³/mol é expandido em uma turbina. A temperatura de exaustão é 308°C e a pressão de exaustão é a pressão atmosférica. Qual é o trabalho obtido? Você pode admitir que o propano se comporta como um gás ideal.

2.36 Considere que 20 mol/s de CO fluem por um trocador de calor a 100°C e 0,5 bar.
(a) A que taxa o calor tem que ser fornecido (em kW) para elevar o fluxo para 500°C?
(b) Considere a mesma vazão molar de *n*-hexano e a mesma taxa de entrada de calor calculadas no item (a). Sem fazer qualquer cálculo, explique se você espera que a temperatura final do *n*-hexano será mais alta ou mais baixa que 500°C.

2.37 Vapor entra em um bocal bem isolado a 10 bar e 200°C. Esse vapor sai como vapor saturado a 100 kPa. A vazão mássica é 1 kg/s. Qual é a velocidade de saída no estado estacionário? Qual é a área da seção reta da saída?

2.38 Propano entra em um bocal a 5 bar e 200°C, e sai a uma velocidade de 500 m/s. No estado estacionário, qual é a temperatura de saída? Admita condições de gás ideal.

2.39 Considere um difusor operando em estado estacionário com uma saída que tem o dobro da área de entrada. O ar escoa a uma velocidade de 300 m/s, pressão de 1 bar e temperatura de 70°C. A saída está em 1,5 bar. Qual é a temperatura de saída? Qual é a velocidade de saída?

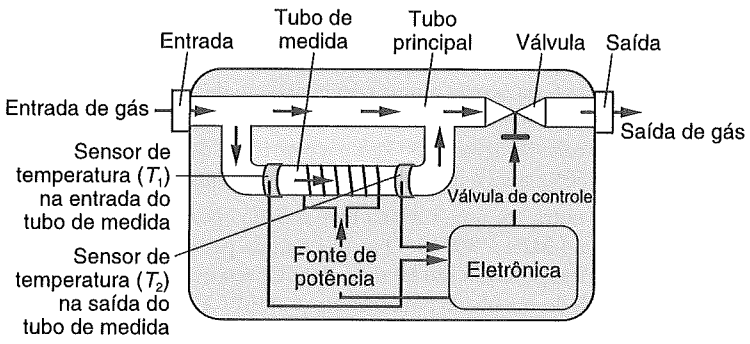
2.40 Um fluxo de ar é comprimido em um processo de fluxo adiabático em estado estacionário a 50 mol/s. A entrada está a 300 K e 1 bar. A saída está em 10 bar. Calcule a potência mínima que o compressor usa. Você pode admitir que o ar se comporta como um gás ideal.

2.41 Dióxido de enxofre (SO_2), com uma vazão volumétrica de 5000 cm³/s, a 1 bar e 100°C, é misturado com um segundo fluxo de SO_2 fluindo a 2500 cm³/s, a 2 bar e 20°C. O processo ocorre em estado estacionário. Você pode admitir comportamento de gás ideal. Para o SO_2 considere a capacidade calorífica a pressão constante como sendo

$$\frac{c_P}{R} = 3{,}267 + 5{,}324 \times 10^{-3} T$$

(a) Qual é a vazão molar do fluxo de saída?
(b) Qual é a temperatura do fluxo de saída?

2.42 Um controlador de fluxo de massa (em inglês MFC) é usado para controlar com precisão a vazão molar de gases para dentro de um sistema. Um esquema de um MFC é mostrado a seguir. O MFC consiste em um tubo principal e um tubo de medida (em que se localizam os sensores) para o qual é desviada uma fração constante do gás que escoa. No tubo de medida, uma quantidade constante de calor é fornecida à bobina de aquecimento. Como mostra a ilustração, a diferença de temperatura é medida pelos sensores de temperatura na entrada e na saída do tubo de medida. Uma válvula de controle pode então ser aberta ou pode ser fechada para se manter a vazão desejada.



(a) Vazões são informadas geralmente em *centímetros cúbicos de padrão por minuto* (em inglês SCCM), que representam o volume que o gás teria a uma pressão "padrão" de 1,0135 bar e uma temperatura "padrão" de 0°C. A que vazão molar (em [mol/s]), 1 SCCM corresponde?
(b) Considere o controle do fluxo de N_2. Desenvolva uma equação para a vazão molar de N_2, em SCCM, em termos da diferença de temperatura medida, do calor fornecido para a bobina de aquecimento e da fração de gás desviada para o tubo de medida. Exponha os pressupostos que você levantou.

(c) Em vez de recalibrar o MFC para qualquer gás que é usado, fatores de conversão permitem que você corrija a leitura do MFC para gases diferentes. Considere o controle do fluxo de SiH_4 em vez de N_2. Que fator de conversão deve ser aplicado?

2.43 (a) O que requer mais fornecimento de calor: elevar a temperatura de um gás em um cilindro a pressão constante ou em uma bomba de volume constante? Explique.
(b) Explique por que você se sente menos confortável em um dia quente de verão quando a umidade (relativa) é mais alta embora a temperatura seja a mesma.

2.44 Usando dados das tabelas de vapor, chegue a uma expressão para a capacidade calorífica de gás ideal para a H_2O na forma

$$c_v = A + BT$$

Compare sua resposta com os valores do Apêndice A.2.

2.45 Vapor a 8 MPa e 500°C escoa através de uma válvula de estrangulamento, na qual ele sai a 100 kPa. Qual é a temperatura de saída?

2.46 Um gás ideal monoatômico se expande reversivelmente de 500 kPa e 300 K para 100 kPa em uma montagem pistão–cilindro. Calcule o trabalho realizado se esse processo for (a) isotérmico; (b) adiabático.

2.47 Compare a variação de energia interna para os dois processos a seguir:
(a) Água é aquecida a partir do seu ponto de congelamento até o seu ponto de ebulição a 1 atm.
(b) Água líquida saturada é vaporizada a 1 atm.
Repita os cálculos para determinar a variação de entalpia.

2.48 Calcule os valores da capacidade calorífica do Ar, do O_2 e do NH_3 a 300 K. Considere as suas magnitudes relativas em termos dos três modos (translacional, rotacional e vibracional) pelos quais as moléculas podem ter energia cinética.

2.49 Dois quilogramas de água, inicialmente água líquida saturada a 10 kPa, são aquecidos a vapor saturado enquanto a pressão é mantida constante. Determine o trabalho e o calor transferidos durante o processo, ambos em kJ.

2.50 Um tanque rígido contém 5 kg de água líquida saturada e 0,5 kg de vapor saturado a 10 kPa. Que quantidade de calor deve ser transferida para o sistema para evaporar todo o líquido?

2.51 Considere o resfriamento de um copo de água da torneira pela adição de gelo. Adicionam-se 100 mg de gelo ao copo que contém 400 ml de água à temperatura ambiente. Admita que o copo é adiabático e que o equilíbrio térmico é alcançado. O gelo está originalmente a 210°C quando é retirado do congelador e colocado no copo. Para o gelo, $\Delta h_{\text{fus}} = -6{,}0$ [kJ/mol].
(a) Qual é a temperatura final?
(b) Que percentual do resfriamento é alcançado através do calor latente (do derretimento do gelo)?

2.52 Um mol de propano líquido saturado e 1 mol de vapor saturado estão contidos em um recipiente rígido, a 0°C e 4,68 bar. Quanto de calor tem que ser fornecido para evaporar todo o propano? A 0°C,

$$\Delta h_{\text{vap}} = 16{,}66 \text{ [kJ/mol]}$$

Você pode tratar o propano como um gás ideal.

2.53 Calcule a entalpia de reação a 298 K para as seguintes reações:
(a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \Leftrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$

(b) $CH_4(g) + 2O_2(g) \Leftrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

(c) $CH_4(g) + H_2O(g) \Leftrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$

(d) $CO(g) + H_2O(g) \Leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

(e) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \Leftrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

2.54 Calcule a temperatura adiabática de chama do acetileno gasoso a uma pressão de 1 bar nas condições a seguir. Os reagentes estão inicialmente a 298 K. Admita que o acetileno reage completamente formando CO_2 e H_2O:
(a) A combustão é feita com uma mistura estequiométrica de O_2.
(b) A combustão é feita com uma mistura estequiométrica de ar.
(c) A combustão é feita com o dobro da quantidade estequiométrica de ar que é necessária.

2.55 Calcule a temperatura adiabática de chama das substâncias vistas a seguir, em uma mistura estequiométrica de ar a uma pressão de 1 bar. Os reagentes estão inicialmente a 298 K. Admita que eles reagem completamente para formar CO_2 e H_2O. Compare e comente as respostas.
(a) propano
(b) butano
(c) pentano

2.56 Em um experimento, a combustão do metano é feita com a quantidade de oxigênio teoricamente necessária para a combustão completa. Devido a uma operação defeituosa do queimador adiabático, a reação não é completa. Você pode admitir que todo o metano que reage forma H_2O e CO_2. Se os reagentes são introduzidos no reator a 25°C e 1 bar e os gases saem a 1000°C e 1 bar, determine a porcentagem de metano que atravessa o reator sem sofrer combustão.

2.57 Os dados a seguir são para um sistema que executa um ciclo termodinâmico entre três estados. Preencha os espaços com os valores de ΔU, Q e W. Este é um ciclo de potência ou um ciclo de refrigeração?

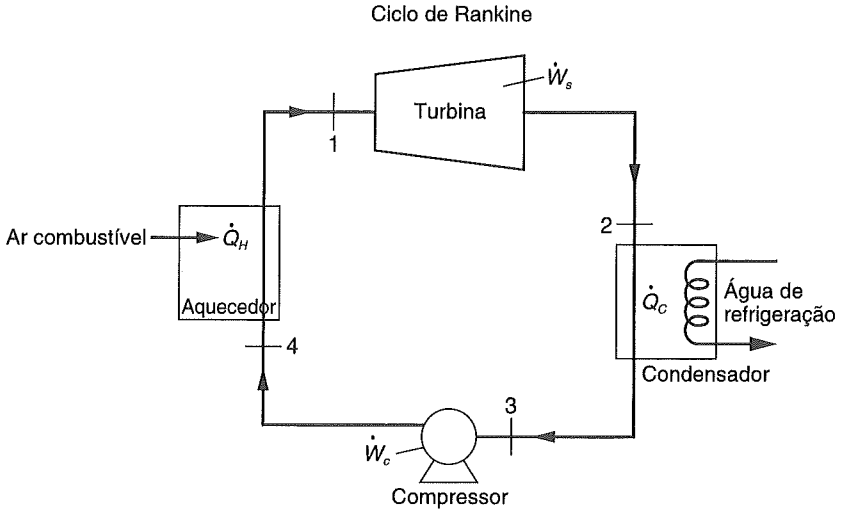
Processo	ΔU[kJ]	W[kJ]	Q[kJ]
Estado 1 a 2			350
Estado 2 a 3	800	800	
Estado 3 a 1	−750		−500

2.58 Um mol de ar executa um ciclo de Carnot. O reservatório quente está a 800°C e o reservatório frio está a 25°C. A pressão varia entre 0,2 bar e 60 bar. Determine o trabalho líquido produzido e a eficiência do ciclo.

2.59 Um mol de ar executa um ciclo de refrigeração de Carnot. O reservatório quente está a 25°C e o reservatório frio está a −15°C. A pressão varia entre 0,2 bar e 1 bar. Determine o coeficiente de desempenho.

2.60 Um ciclo de Rankine é mostrado a seguir. Esse ciclo é usado para gerar potência utilizando água como o fluido de trabalho. Consiste em quatro unidades de processo em um ciclo termodinâmico: uma turbina, um condensador, um compressor e um aquecedor. O estado de cada fluxo está assinalado na figura e é definido na tabela a seguir. A vazão mássica da água é de 100 kg/s. Os efeitos das energias cinética e potencial são desprezíveis. Responda às perguntas a seguir:

Estado	1	2	3	4
T[°C]	520			80
P[bar]	100	0,075	0,075	100
Qualidade		vapor 90% sat.	líquido sat.	



(a) Esboce todos os quatro processos em um diagrama Pv. Inclua a região bifásica vapor–líquido.
(b) A partir do diagrama construído no item anterior, explique por que a potência líquida é negativa.
(c) Determine a taxa de transferência de calor no aquecedor, $\dot{Q}_H$, e no condensador, $\dot{Q}_C$.
(d) Determine a potência líquida desenvolvida pelo ciclo.
(e) Qual é eficiência térmica, η, do ciclo?

$$\eta \equiv \frac{\text{potência líquida liberada pela usina}}{\text{taxa de transferência de calor no aquecedor}}$$

CAPÍTULO 3

Entropia e a Segunda Lei da Termodinâmica

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 3, você deve ser capaz de:

- Enunciar e ilustrar com exemplos a segunda lei da termodinâmica, ou seja, a análise da entropia e seus conceitos básicos, tais como direcionalidade, reversibilidade, irreversibilidade e eficiência.
- Escrever as formas integral e diferencial da segunda lei para (1) sistemas fechados e (2) sistemas abertos, em condições de estado estacionário e transitório (estado uniforme). Converter essas equações entre as formas intensiva e extensiva e entre as formas mássica e molar.
- Aplicar a segunda lei da termodinâmica para identificar, formular e resolver problemas de engenharia, em especial para os seguintes sistemas: tanque rígido, expansão/compressão adiabática ou isotérmica em uma montagem pistão–cilindro, bocal, difusor, turbina, bomba, trocador de calor, válvula de estrangulamento, enchimento ou esvaziamento de um tanque, ciclo de potência/refrigeração de compressão de vapor.
- Enunciar as hipóteses usadas para desenvolver a equação de Bernoulli e aplicá-la, quando apropriada, para resolver problemas de engenharia.
- Propor um caminho reversível hipotético para se calcular a variação de entropia entre dois estados quaisquer. Escrever a expressão para a variação de entropia de um gás ideal, um líquido ou um sólido quando a capacidade calorífica for conhecida. Usar essas expressões para calcular a diferença de entropia entre dois estados. Usar tabelas de propriedades para determinar a variação de entropia entre dois estados. Calcular variações de entropia para substâncias que sofrem mudança de fase ou reação química.
- Descrever como operam um ciclo de potência de compressão de vapor e um ciclo de refrigeração de compressão de vapor. Identificar as características fundamentais para se selecionar o fluido de trabalho. Determinar a potência líquida e a eficiência de um ciclo de potência reversível, e o coeficiente de performance de um ciclo de refrigeração reversível. Corrigir esses valores para unidades reais usando eficiências isentrópicas.
- Descrever as bases moleculares da entropia, incluindo sua relação com as configurações espaciais e energéticas. Relacionar processos macroscópicos direcionados com a mistura em nível molecular.

▶ 3.1 DIRECIONALIDADE DOS PROCESSOS/ESPONTANEIDADE

A termodinâmica fundamenta-se em grande parte na consolidação de muitas observações da natureza em duas leis, ou postulados, básicos. O Capítulo 2 apresentou a primeira lei — a energia do universo é conservada. Não podemos *provar* esta afirmação, mas acreditamos que ela seja verdadeira com base em mais de cem anos de observação experimental. Para usar essa lei quantitativamente — ou seja, fazer predições numéricas a respeito de um sistema —, nós a formulamos em termos de uma propriedade termodinâmica: a energia interna, u. De modo semelhante, a segunda lei resume outro conjunto de observações sobre a natureza. Veremos que, para quantificar a segunda lei, precisamos usar uma propriedade termodinâmica diferente: a entropia, s. Assim como a energia interna, a entropia é uma propriedade conceitual que nos permite quantificar uma "lei" da natureza e resolver problemas de engenharia. Este capítulo examina as observações nas quais a segunda lei se baseia; explora como a propriedade s quantifica essas observações; ilustra de que maneiras podemos usar a segunda lei para fazer predições numéricas sobre sistemas fechados, sistemas abertos e ciclos termodinâmicos; e discute a base molecular da entropia.

Inicialmente, vamos estudar vários exemplos do tipo de observação na qual a segunda lei é baseada — a direcionalidade dos processos. Esses exemplos são obtidos a partir de casos com que você está, provavelmente, familiarizado. Primeiramente, vamos considerar o tanque de gás comprimido mostrado na Figura 3.1*a* como o sistema. Ele está inicialmente no estado 1. As vizinhanças estão a temperatura e pressão atmosféricas. Quando a válvula for aberta, o gás fluirá espontaneamente do sistema para as vizinhanças até que a pressão no tanque atinja 1 atm. Após um certo período de tempo, o sistema alcança o estado 2, no qual a pressão dentro do cilindro é igual à pressão externa. Durante esse processo, a energia se

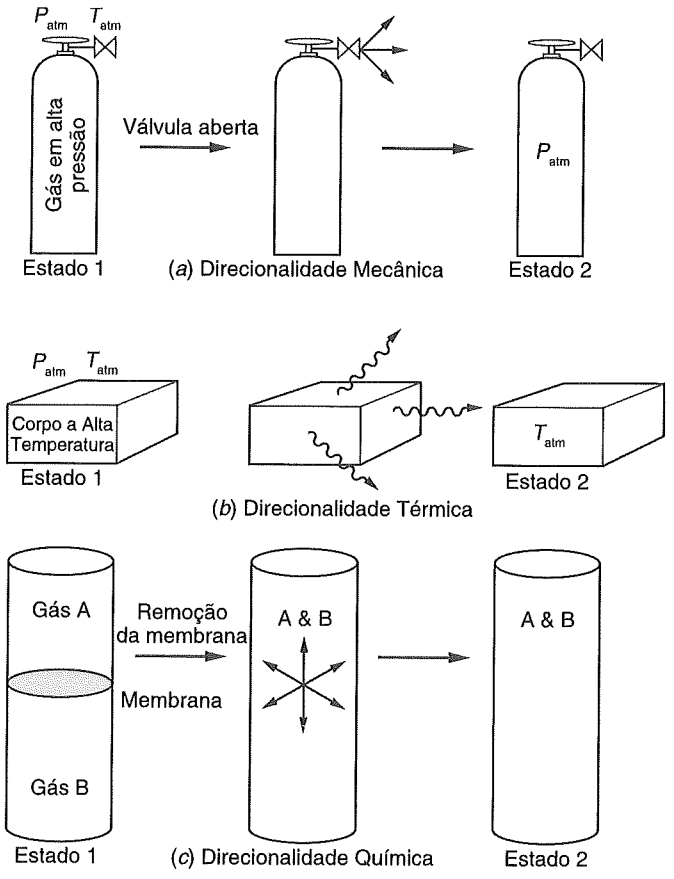


Figura 3.1 Exemplos da direcionalidade em processos comuns observados em engenharia. (*a*) A expansão de um gás comprimido ilustra a direcionalidade mecânica. (*b*) O resfriamento de um corpo quente corresponde à direcionalidade térmica. (*c*) A mistura do gás A com o gás B representa a direcionalidade química.

conserva. Conseqüentemente, se considerarmos a primeira lei, a energia do universo é idêntica em cada um dos dois estados. Porém, há claramente uma **direção** em que esse processo ocorre espontaneamente. Seria absurdo dizer que o gás fluirá espontaneamente da atmosfera (estado 2) para o cilindro (estado 1). Como a força motriz que leva o sistema do estado 1 para o estado 2 é a pressão, classificamos esse processo como um exemplo de direcionalidade mecânica.

Analogamente, há uma direcionalidade evidente quando colocamos um corpo com uma temperatura elevada em uma sala a 25°C, como ilustra a Figura 3.1*b*. Com o decorrer do tempo, o corpo resfria até a temperatura ambiente (estado 2). Novamente, o sistema irá espontaneamente do estado 1 para o estado 2, mas não irá espontaneamente do estado 2 para o estado 1. Novamente, a energia é conservada. Como um gradiente de temperatura fornece a força motriz para esse processo, classificamos este exemplo como sendo de "direcionalidade térmica". A Figura 3.1*c* ilustra um sistema em que dois gases diferentes, gás A e gás B, estão inicialmente separados por um diafragma no estado 1. Ao remover-se o diafragma, os gases se misturam completamente, obtendo-se o estado 2. Novamente, não observamos a separação espontânea de uma mistura gasosa em componentes puros. Este é um exemplo de direcionalidade química.

Em todos os três exemplos, a primeira lei não nos diz nada sobre em que direção o sistema evoluirá espontaneamente. Porém, há claramente uma direcionalidade associada a cada um desses processos. Indicar uma direção para esses processos é fácil, uma vez que temos familiaridade com eles. Em outros casos, a direção que será seguida por um processo pode não ser tão óbvia. Considere, por exemplo, a seguinte situação: uma quantidade excessiva de zinco foi encontrada no lençol freático, próximo a um local em que anteriormente havia uma indústria de eletrodeposição metálica. Você foi encarregado de desenvolver um processo para limpar o lençol freático. Sugeriu-se precipitar o zinco por meio da reação com cal extinta (hidróxido de cálcio), $Ca(OH)_2$. Esta abordagem é adequada? Quanto de Zn poderíamos remover? Outro modo de fazer estas perguntas é: "em que quantidade o zinco pode reagir com a cal extinta sem contradizer a minha experiência sobre a direcionalidade da natureza?" Como veremos em breve, a segunda lei da termodinâmica corresponde a uma maneira quantitativa de formular a direcionalidade da natureza e nos permite prever de que modo um processo, tal como os anteriormente descritos, irá ocorrer espontaneamente. Assim, conhecendo a segunda lei da termodinâmica você poderá avaliar se a solução proposta para limpar o lençol freático é possível.

▶ EXERCÍCIO

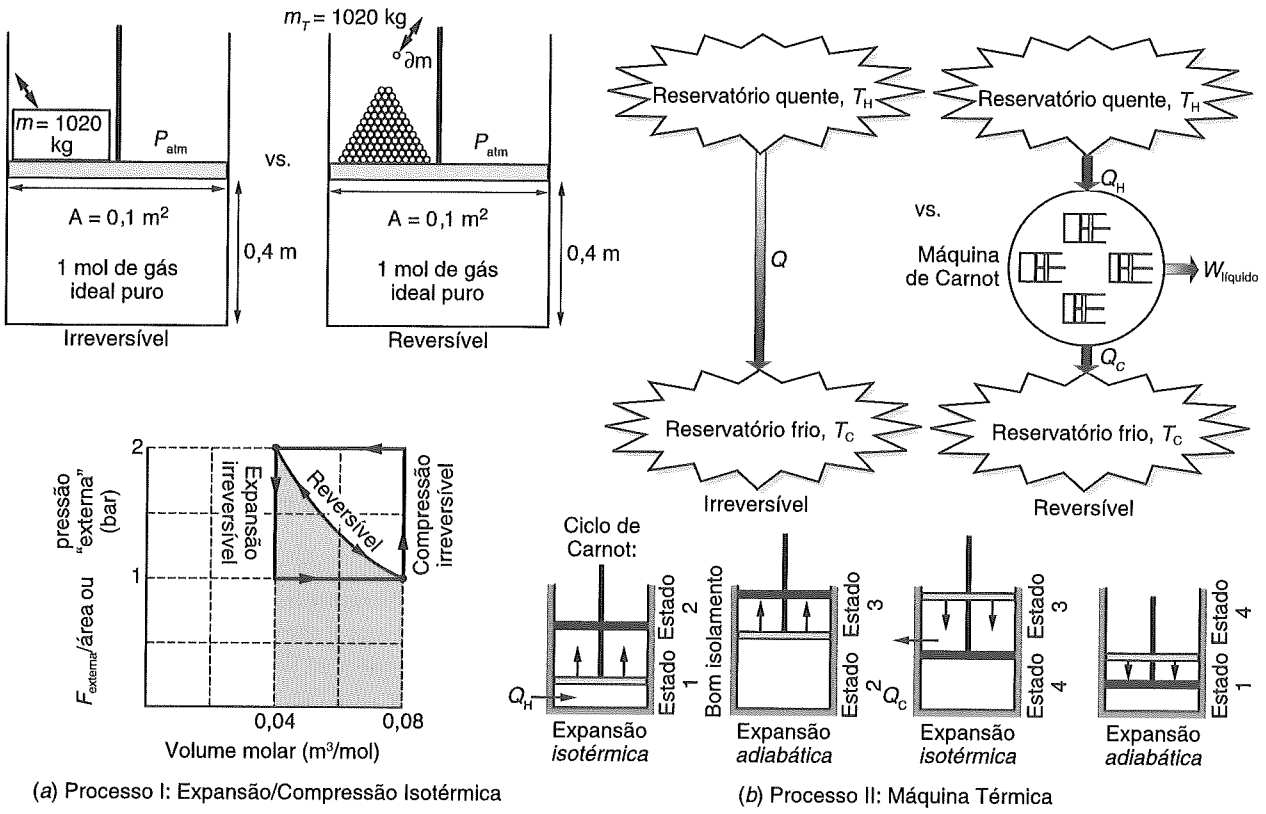
Em 10 minutos, pense no maior número de exemplos possíveis que ilustrem a direcionalidade da natureza.

▶ 3.2 PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS (REVISÃO) E SUAS RELAÇÕES COM A DIRECIONALIDADE

De uma determinada perspectiva, a segunda lei da termodinâmica está associada à direcionalidade dos processos. De uma outra perspectiva, a segunda lei da termodinâmica está relacionada à reversibilidade e irreversibilidade dos processos. Nesta seção, vamos rever exemplos de quando processos realizados mecanicamente e termicamente são reversíveis e de quando são irreversíveis.

Processo I: Processo Mecânico

Vamos rever o processo mecânico que utilizamos para aprender sobre reversibilidade e irreversibilidade. Na Seção 2.3, consideramos uma montagem pistão–cilindro submetida a uma expansão/compressão isotérmica, como mostra a Figura 3.2*a*. Quando removemos o bloco de 1020 kg, como se mostra à esquerda da figura, o pistão se expande irreversivelmente. Analogamente, quando recolocamos o bloco sobre o pistão, ele se comprime irreversivelmente. Neste caso, a força motriz para a mudança é uma diferença de pressão. Os processos são ilustrados na curva *Pv* na parte inferior da figura. Observe que os processos irreversíveis têm uma direcionalidade definida. As setas que descrevem o processo de expansão não se sobrepõem àquelas que descrevem o processo de compressão. Como vimos, comprimir o sistema



(*a*) Processo I: Expansão/Compressão Isotérmica

(*b*) Processo II: Máquina Térmica

Figura 3.2 Exemplos de processos irreversíveis e reversíveis. (*a*) Processo mecânico de expansão/compressão isotérmica. (*b*) Processo térmico em que se pode obter trabalho a partir de uma máquina de Carnot.

requer mais trabalho do que aquele obtido na expansão e é representado por um processo direcionado totalmente diferente (com setas diferentes e área sombreada diferente na curva *Pv*). Os processos irreversíveis de expansão e compressão são distintos e diferentes.

O processo reversível é realizado mudando-se a força que atua sobre o pistão de quantidades infinitesimais, como se mostra à direita. Neste caso, as curvas de expansão e compressão no diagrama *Pv* são coincidentes. O processo reversível pode ser invertido em qualquer ponto do processo e, portanto, não tem uma direcionalidade como os processos reais ilustrados na Seção 3.1. Lembre-se, um processo reversível é uma idealização e representa o caso-limite em que um processo é executado de forma perfeita. Em termos de trabalho, um processo reversível representa o limite superior do trabalho que podemos obter do sistema em uma expansão e o limite inferior para o trabalho que temos que fazer sobre o sistema na compressão. O processo reversível representa o melhor que podemos fazer e pode servir como uma referência útil com a qual podemos comparar processos irreversíveis reais. Além disso, para um processo reversível o trabalho obtido na expansão é exatamente igual ao que é necessário na compressão. Em suma, os processos reversíveis de expansão e compressão seguem caminhos idênticos.

Processo II: Máquina Térmica

Na Seção 2.9, aprendemos a realizar um ciclo de Carnot. Este processo representa a analogia térmica com o processo mecânico descrito no item anterior. Neste caso, a força motriz para ocorrer uma mudança é uma diferença de temperatura. Considere os dois reservatórios térmicos mostrados na Figura 3.2*b*. Sabe-se que a energia será transferida espontaneamente do corpo quente para o corpo frio em forma de calor. No processo irreversível ilustrado no lado esquerdo, uma quantidade de calor, *Q*, flui espontaneamente do reservatório quente para o reservatório frio, e não obtemos nenhum trabalho. Novamente, este processo é direcional, uma vez que a energia não fluirá espontaneamente do reservatório frio para o reservatório quente. Em vez disso, ao inserir-se uma máquina de Carnot entre esses dois reservatórios, podemos usar um transporte reversível de energia, por meio de calor, para obter

trabalho. Lembre-se, o processo reversível (a máquina térmica de Carnot) representa o trabalho máximo que podemos obter do sistema. O processo também pode ser invertido. Transferimos o calor do corpo frio para o corpo quente em forma de um refrigerador de Carnot invertendo o trabalho e inserindo-o no ciclo de Carnot.

Um caso intermediário em relação ao que discutimos anteriormente ocorre quando colocamos uma máquina térmica irreversível (real) entre esses dois reservatórios. Neste caso, o trabalho obtido seria menor do que aquele fornecido pelo ciclo de Carnot reversível. De modo semelhante, um ciclo de refrigeração real *não* representaria o oposto da máquina térmica real, mas necessitaria de mais trabalho para atingir o nível desejado de refrigeração do que o refrigerador de Carnot correspondente.

Sintetizemos a discussão:

- Processos irreversíveis são diferentes e apresentam direcionalidade.
- Processos reversíveis não apresentam direcionalidade e correspondem ao melhor que podemos fazer (por exemplo, o trabalho máximo que obtemos do sistema ou o trabalho mínimo que fornecemos ao sistema).

Em cada exemplo nesta seção, podemos ver a *força motriz* para um dado processo irreversível e a *direção* em que cada processo quer ir. Em cada exemplo, vemos como tornar o processo reversível de modo que ele produza o trabalho máximo (ou consuma o mínimo). Em sistemas mais complexos, esses efeitos podem não ser tão evidentes. Em tais casos, vamos procurar as respostas usando a segunda lei da termodinâmica e a propriedade a ela relacionada, a entropia.

3.3 ENTROPIA, UMA PROPRIEDADE TERMODINÂMICA

Queremos agora generalizar nossa experiência com a direcionalidade da natureza (e os limites da reversibilidade) em um enunciado quantitativo que nos permita fazer cálculos e tirar conclusões sobre o que é possível, o que não é possível, e se estamos perto ou longe da idealização representada por um processo reversível. Na realidade, seria desejável se tivéssemos uma propriedade termodinâmica (i. e., uma função de estado) que nos ajudasse a quantificar a direcionalidade da mesma maneira que a energia interna, u, foi central na quantificação da conservação de energia (a primeira lei da termodinâmica). Ocorre que a propriedade termodinâmica entropia, s, nos permite alcançar esse objetivo.

Três acontecimentos históricos estabeleceram, respectivamente, três diferentes paradigmas contextuais para a entropia. Primeiro, em 1865, a propriedade entropia foi concebida por Rudolph Clausius, baseada em grande parte no trabalho de Sadi Carnot sobre a maximização da eficiência de processos cíclicos. Ele criou o termo *entropia* a partir da palavra grega que significa "transformação", deliberadamente escolhendo uma palavra parecida com energia para enfatizar o mesmo grau de importância. Clausius relacionou a entropia com a transferência de calor reversível e com a temperatura. Esta é a definição básica para a entropia na termodinâmica clássica e será apresentada mais adiante.

Em 1877, Ludwig Boltzmann conceituou a entropia em termos do comportamento molecular. Esta formulação é a base da mecânica estatística. Neste contexto, a entropia está relacionada, no sentido mais geral, com a probabilidade e a estatística moleculares.[1] Estados que podem exibir um número maior de *configurações moleculares* diferentes são mais prováveis e têm maior entropia. Como os sistemas macroscópicos contêm um número muito grande de átomos, o conhecimento do comportamento provável das moléculas em um sistema conduz ao conhecimento sobre como o sistema como um todo se comportará. Com base nesta visão, a entropia é interpretada freqüentemente como o grau de desordem em um sistema, ou, como J. Willard Gibbs prefere, como a "capacidade de mistura".[2] Aprenderemos mais sobre as origens moleculares da entropia na Seção 3.10.

---

[1]Na realidade, a equação da sua definição de entropia baseada na estatística, $S = k \log \Omega$, serve como epitáfio de Boltzmann e está gravada na lápide de seu túmulo. Nesta equação, Ω é o número de configurações moleculares distintas e diferentes às quais um estado macroscópico tem acesso.

[2]Adotaremos o termo *desordenado*, comumente utilizado para representar o que pode ser visto mais objetivamente como um maior espalhamento ou dispersão.

De acordo com o conceito molecular de entropia, existem mais configurações moleculares acessíveis quando um sistema tem uma entropia elevada e está desordenado do que quando tem uma entropia baixa e está mais ordenado. Podemos interpretar este axioma em termos de informação; como existem mais possibilidades de escolha no estado desordenado, temos uma chance menor de determinar a configuração molecular precisa do estado desordenado em comparação com um estado mais ordenado. Em analogia, Claude Shannon, em 1948, concebeu a "entropia" associada à informação perdida e assim deu nascimento ao campo da teoria da informação. Em teoria da informação, a "entropia" é vista como uma medida da incerteza do verdadeiro conteúdo de uma mensagem. De fato, Shannon definiu matematicamente a "entropia" da informação para bits de informação usando uma fórmula idêntica àquela que Boltzmann aplicou às configurações moleculares. De forma análoga, argumentos baseados na "entropia" expandiram campos os mais diversos, como economia, teologia, sociologia, arte e filosofia.

Podemos obter maior grau de clareza a respeito de como a entropia é definida para os sistemas macroscópicos na termodinâmica clássica usando a visão molecular de Boltzmann, na qual a entropia pode ser vista como o grau de desordem. Considere um sistema fechado em que a transferência de energia pode ocorrer pela transferência de trabalho ou de calor. A transferência de energia em forma de trabalho ocorre de um modo muito específico. Por exemplo, na rotação de um eixo ou no movimento de um pistão, a interação do sistema com as vizinhanças ocorre via uma fronteira que se move em uma direção específica e bem definida; ou seja, todas as moléculas no eixo ou no pistão têm a mesma velocidade (angular) e estão se movendo na mesma direção. De modo semelhante, o trabalho elétrico é realizado por um fluxo de elétrons direcionado, em um fio. Por outro lado, a transferência de energia em forma de calor é devida à temperatura e pode ser associada ao movimento aleatório das moléculas e, portanto, pode ser interpretada como uma forma "desordenada" de transferência de energia. Em termos da formulação de Boltzmann, o efeito da transferência de energia através do trabalho é direcionado e ordenado e não deve afetar a entropia. De forma inversa, devemos ser capazes de relacionar a entropia com a transferência de energia desordenada em forma de calor.

Desta maneira, a propriedade termodinâmica entropia, s, é *definida* em termos do calor absorvido durante um processo *reversível*. Na forma diferencial, a variação da entropia de uma substância que sofre um processo reversível é igual ao calor que ela absorve dividido pela temperatura:

$$ds \equiv \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \tag{3.1}$$

Podemos integrar a Equação (3.1) entre os estados, inicial e final, obtendo

$$\Delta s = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \tag{3.2}$$

Para a entropia ser considerada uma propriedade termodinâmica, a variação de entropia do estado inicial até o estado final tem que ter o mesmo valor não importa qual caminho é percorrido. Como a definição na Equação (3.2) está escrita em termos de uma propriedade dependente do caminho q_{rev}, a independência de s em relação ao caminho não é óbvia. Porém, podemos mostrar de maneira formal que a entropia é de fato uma propriedade termodinâmica, independente do caminho, e que é definida pela Equação (3.1). Assim, qualquer processo que é realizado entre o estado inicial e o estado final tem a entropia definida pela Equação (3.2), seja ele reversível ou irreversível. A demonstração pode ser feita ou usando ciclos de Carnot arbitrariamente pequenos,[3] ou, mais formalmente, pelo exame geral de superfícies reversíveis e adiabáticas usando o princípio de Carathéodory.[4] O leitor interessado nos detalhes específicos desses argumentos deve consultar as fontes bibliográficas citadas.

---

[3]Veja, por exemplo, Kenneth Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, 3.ª ed. (Nova York: Cambridge University Press, 1971).

[4]Veja, por exemplo, Adrian Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics*, 2.ª ed. (Nova York: Wiley, 1997).

A propriedade s nos permite uma avaliação quantitativa da direcionalidade da natureza, da reversibilidade *versus* a irreversibilidade e do trabalho máximo que podemos obter de um processo (ou o trabalho mínimo que precisamos fazer). Não podemos comprovar esta afirmação diretamente da definição na Equação (3.1), mas, como veremos, é assim que funciona! Especificamente, precisaremos determinar a **variação de entropia do universo** para um determinado processo de interesse. Lembre-se de que o universo engloba o sistema juntamente com as suas vizinhanças.

Nesta seção, ilustraremos como a variação de entropia do universo se relaciona com a direcionalidade e com a reversibilidade por meio de dois exemplos: expansão/compressão adiabática (caso 1) e ciclos termodinâmicos (caso II). Para cada caso, estudaremos os processos reversíveis que representam o melhor que podemos fazer e os processos irreversíveis correspondentes. Esses casos fornecem uma justaposição interessante. No caso I, a variação de entropia nas vizinhanças sempre é zero; portanto, podemos determinar a variação de entropia do universo examinando somente a variação de entropia do sistema. Reciprocamente, no caso II, a variação de entropia do sistema é sempre zero, o que nos permite examinar a variação de entropia do universo por meio da variação de entropia das vizinhanças. As conclusões desses dois casos serão generalizadas na Seção 3.4 na formulação da segunda lei da termodinâmica. No Exemplo 3.1, verificamos a segunda lei para um conjunto de processos de expansão/compressão isotérmica, em que tanto a variação de entropia do sistema como das vizinhanças têm que ser consideradas.

Caso I: Expansão/Compressão Adiabática

Para ilustrar como a entropia informa sobre a direcionalidade da natureza, consideraremos inicialmente um conjunto de quatro processos mecânicos semelhantes àqueles descritos na Figura 3.2*a*: (1) expansão reversível, (2) expansão irreversível, (3) compressão reversível e (4) compressão irreversível. Neste caso, no entanto, estudaremos processos *adiabáticos* em vez de isotérmicos. Um processo adiabático representa o caso-limite de não ocorrer nenhuma transferência de calor entre o sistema e as vizinhanças. Olhando a Equação (3.1), você pode inferir por que um processo adiabático foi escolhido para este primeiro caso ilustrativo. No Exemplo 3.1, mostramos que conclusões idênticas são obtidas para processos isotérmicos de expansão/compressão, que representam o limite de uma rápida transferência de calor. Na discussão da Figura 3.2, concluímos que a expansão reversível fornece o trabalho *máximo* que podemos obter do sistema, enquanto a expansão irreversível tem uma direcionalidade definida. De forma semelhante, para a compressão, o processo reversível define a quantidade *mínima* de trabalho que temos que fornecer ao sistema enquanto o processo de compressão irreversível tem uma direcionalidade definida.

Para cada processo, calcularemos três formas de variação de entropia: Δs_{sis}, a variação de entropia do sistema (observe que omitiremos freqüentemente o índice inferior "sis" e escreveremos Δs); Δs_{viz}, a variação de entropia das vizinhanças; e Δs_{univ}, a variação de entropia do universo. Estas três formas estão relacionadas por

$$\Delta s_{univ} = \Delta s_{sis} + \Delta s_{viz} \tag{3.3}$$

Inicialmente, considere uma expansão adiabática reversível de uma montagem pistão–cilindro, na qual o sistema se expande do estado 1 até o estado 2. Esse processo é assinalado como "reversível" no diagrama PT mostrado na Figura 3.3. A variação de entropia do sistema é determinada por

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \tag{3.4}$$

uma vez que não há nenhuma transferência de calor. Este processo é chamado de **isentrópico**. *Para um processo adiabático reversível, a entropia do sistema permanece constante.* A variação de entropia das vizinhanças é zero, uma vez que não há nenhum calor transferido para as vizinhanças. (Para sistemas fechados, todos os processos adiabáticos, reversíveis ou irreversíveis, resultam em $\Delta s_{viz} = 0$, uma vez que $q_{viz} = 0$). De acordo com a Equação (3.3), a variação de entropia do universo também é zero. As variações de entropia para a expansão adiabática reversível estão resumidas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 Resumo da Variação de Entropia para a Expansão (ou Compressão) Adiabática Reversível e Irreversível da Montagem Pistão–Cilindro no Caso 1

Processo Reversível	Processo Irreversível
$s_2 = s_1$	$s_3 > s_1$
$q = 0$	$q = 0$
$\Delta s = 0$	$\Delta s > 0$
$\Delta s_{viz} = 0$	$\Delta s_{viz} = 0$
$\mathbf{\Delta s_{univ} = 0}$	$\mathbf{\Delta s_{univ} > 0}$

O balanço de energia fornece

$$\Delta u = u_2 - u_1 = w_{rev} \tag{3.5}$$

Como energia é retirada do sistema em forma de trabalho Pv para executar a expansão, w_{rev} é negativo e o estado 2 tem uma energia interna menor e, por conseguinte, uma temperatura mais baixa.

E no caso do processo *irreversível*? O processo irreversível leva o sistema para um novo estado que designaremos como "3" no diagrama *PT*. Pergunta-se: "A entropia do sistema aumenta, diminui ou permanece a mesma?" Bem, o balanço de energia, obtido pela primeira lei, na expansão irreversível, é dado por

$$\Delta u = u_3 - u_1 = w_{irrev} \tag{3.6}$$

Sabemos que $|w_{irrev}| < |w_{rev}|$ porque um processo reversível nos fornece o trabalho máximo possível em uma expansão. Se compararmos agora as Equações (3.5) e (3.6), podemos ver que

$$u_3 > u_2 \tag{3.7}$$

Assim, para um gás ideal

$$T_3 > T_2 \tag{3.8}$$

como mostra a Figura 3.3. Como calcular a variação de entropia? Nossa definição de entropia requer que tenhamos um processo reversível. Assim, para calcular a entropia, temos que construir um processo *reversível* para ir do estado 1 até o estado 3.[5] Neste caso, podemos ir primeiro reversivelmente e adiabaticamente do estado 1 até o estado 2. Posteriormente, trans-

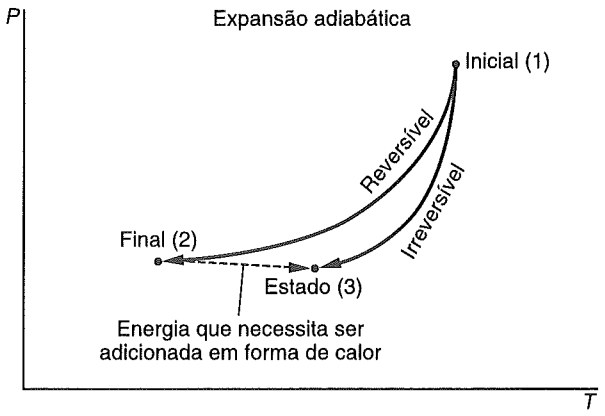


Figura 3.3 Diagrama *PT* de uma expansão adiabática reversível e de uma expansão adiabática irreversível. Observe que, depois de uma expansão irreversível, calor tem que ser retirado para levar o sistema ao mesmo estado que o obtido pela expansão reversível.

[5]Freqüentemente calcularemos as variações de entropia de processos irreversíveis construindo um processo reversível alternativo entre os mesmos estados, inicial e final.

ferimos reversivelmente e isobaricamente calor para o sistema de modo a levar o gás do estado 2 para o estado 3. Na passagem do estado 2 para o estado 3, q_{rev} é positivo, de modo que

$$\Delta s = s_3 - s_2 = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{c_P}{T} dT > 0 \tag{3.9}$$

A partir da Equação (3.9), vemos que $s_3 > s_2 = s_1$. Portanto, para uma expansão irreversível,

$$\Delta s = s_3 - s_1 > 0 \tag{3.10}$$

Assim, para uma expansão adiabática irreversível, a entropia do sistema aumentou. Novamente, a variação de entropia das vizinhanças é zero, pois $q_{viz} = 0$. Somando as variações de entropia do sistema e das vizinhanças, determinamos que a variação de entropia do universo aumenta para o processo irreversível. As variações de entropia para este caso estão resumidas na Tabela 3.1.

Utilizaremos agora a mesma análise para uma compressão adiabática. O diagrama *PT* para este processo é mostrado na Figura 3.4. A compressão reversível leva o sistema do estado 1 para o estado 2. A variação de entropia do sistema é dada por

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{rev}}{T} = 0 \tag{3.11}$$

Novamente, para um processo adiabático reversível, a entropia do sistema permanece constante. Igualmente, as variações de entropia das vizinhanças e do universo são zero. Vemos que os resultados para a compressão adiabática reversível são idênticos aos resultados apresentados na Tabela 3.1 para a expansão adiabática reversível. O balanço de energia fornece

$$\Delta u = u_2 - u_1 = w_{rev} \tag{3.12}$$

Neste caso, o estado 2 tem uma temperatura mais alta, pois estamos adicionando energia ao sistema em forma de trabalho ao comprimir o gás.

E no caso do processo *irreversível*? O balanço de energia, obtido pela primeira lei, na compressão irreversível, é dado por

$$\Delta u = u_3 - u_1 = w_{irrev} > w_{rev} \tag{3.13}$$

a desigualdade decorre de sabermos que um processo reversível requer a quantidade mínima de trabalho para uma compressão. Se compararmos agora as Equações (3.12) e (3.13), verificamos que

$$u_3 > u_2 \tag{3.14}$$

Assim,

$$T_3 > T_2 \tag{3.15}$$

Por isso, o estado 3 está localizado a uma temperatura mais alta na Figura 3.4. Para determinar a variação de entropia do sistema, novamente vamos do estado 1 para o estado 3 por um processo *reversível*. Como no caso da expansão, podemos ir adiabaticamente primeiro do estado 1 até o estado 2. Posteriormente, temos que transferir calor isobaricamente para o sistema de modo a levar o gás do estado 2 para o estado 3. Na passagem do estado 2 para o estado 3, q_{rev} é positivo e

$$\Delta s = s_3 - s_2 = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{rev}}{T} > 0 \tag{3.16}$$

Os resultados das Equações (3.11) e (3.16) mostram que, para a compressão irreversível,

$$s_3 > s_2 \tag{3.17}$$

Assim, para uma compressão adiabática irreversível a entropia do sistema também aumentou! A variação de entropia das vizinhanças é novamente zero, enquanto a variação de entropia

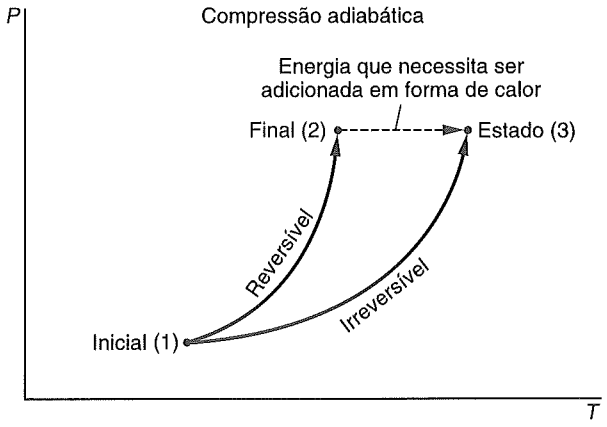


Figura 3.4 Diagramas *PT* de uma compressão adiabática reversível e de uma compressão adiabática irreversível. Observe que, depois de uma compressão irreversível, calor tem que ser retirado para levar o sistema ao mesmo estado que o obtido pela compressão reversível.

do universo aumentou. Em suma, os resultados para a compressão adiabática irreversível também são idênticos aos da expansão irreversível apresentados na Tabela 3.1.

Generalizando, temos que:

> *Para um processo adiabático* reversível *(seja compressão ou expansão), a entropia do sistema permanece inalterada, enquanto para um processo* irreversível *(seja compressão ou expansão) a entropia do sistema aumenta. Em ambos os casos, a variação de entropia das vizinhanças é zero. Portanto, a variação de entropia do sistema é igual à variação de entropia do universo.*

O processo mecânico de expansão/compressão descrito anteriormente é conveniente pois é adiabático; logo, a variação de entropia das *vizinhanças* é, por definição, zero. Pela Equação (3.3), verificamos que a variação de entropia do *universo* é a soma da variação do *sistema* e das *vizinhanças*, e assim nossa próxima pergunta é: "O que acontece se a variação de entropia das *vizinhanças* não for zero?" Em nosso próximo caso, consideraremos um conjunto de processos cíclicos em que há somente variações de entropia nas vizinhanças e veremos que podemos chegar a uma generalização semelhante à anterior.

Caso II: Ciclo de Carnot

Desejamos calcular a variação de entropia para o ciclo de Carnot, o processo reversível pelo qual convertemos calor em trabalho, como ilustra a Figura 2.17. Analisaremos, posteriormente, um processo cíclico irreversível que tem direcionalidade definida. Por ser um processo cíclico, o sistema retorna a seu estado inicial e, assim, *todas as propriedades têm que reassumir os seus valores iniciais*, ou seja, para o *sistema* $\Delta u_{\text{ciclo}} = 0$, e analogamente $\Delta s_{\text{ciclo}} = 0$. A variação total de entropia das *vizinhanças* para o ciclo completo é igual à soma da variação de entropia em cada uma das quatro etapas:

variação de entropia das vizinhanças para o ciclo de Carnot

$$= \underbrace{\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}}_{-\frac{q_H}{T_H}} + \underbrace{\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}}_{0} + \underbrace{\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}}_{-\frac{q_C}{T_C}} + \underbrace{\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}}_{0} \qquad (3.18)$$

Processo 1 → 2 expansão isométrica; *Processo 2 → 3* expansão adiabática; *Processo 3 → 4* compressão isotérmica; *Processo 4 → 1* compressão adiabática

em que os sinais usados para q são negativos porque a transferência de calor para as vizinhanças é o negativo da transferência de calor para o sistema; ou seja, se energia *entra* no sistema, ela tem que *sair* das vizinhanças. A Equação (3.18) se reduz a:

$$\Delta s_{viz} = \Delta s_{viz\,H} + \Delta s_{viz\,C} = -\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_C}{T_C} \tag{3.19}$$

Desenvolveremos agora outras expressões para o lado direito da Equação (3.19) com base em nossa análise da primeira lei dos processos reversíveis, apresentada na Seção 2.7. Pode-se reescrever a Equação (2.78) da seguinte forma:

$$q_H = -RT_H \ln\frac{P_2}{P_1} \tag{3.20}$$

e

$$q_C = -RT_C \ln\frac{P_4}{P_3} \tag{3.21}$$

Para os dois processos adiabáticos ($2 \rightarrow 3$ e $4 \rightarrow 1$), a Equação (2.89) pode ser aplicada:

$$PV^k = \text{const} \tag{3.22}$$

Assim, para o processo adiabático $2 \rightarrow 3$:

$$\frac{P_2}{P_3} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^k = \left(\frac{nRT_C}{nRT_H}\right)^k \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^k \tag{3.23}$$

Reescrevendo-se a Equação (3.23):

$$\frac{P_2}{P_3} = \left(\frac{T_C}{T_H}\right)^{k/1-k} \tag{3.24}$$

De forma análoga, encontramos que as pressões dos estados 1 e 4 estão relacionadas por

$$\frac{P_1}{P_4} = \left(\frac{T_C}{T_H}\right)^{k/1-k} \tag{3.25}$$

Igualando as Equações (3.24) e (3.25), obtemos

$$\frac{P_2}{P_3} = \frac{P_1}{P_4} \tag{3.26}$$

ou, rearranjando:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_4} \tag{3.27}$$

Dividindo a Equação (3.20) pela Equação (3.21) e usando a Equação (3.27), temos

$$\frac{q_H}{q_C} = -\frac{T_H}{T_C}\left[\frac{\ln\frac{P_2}{P_1}}{\ln\frac{P_3}{P_4}}\right] = -\frac{T_H}{T_C} \tag{3.28}$$

ou

$$-\frac{q_H}{T_H} - \frac{q_C}{T_C} = 0 \tag{3.29}$$

Para que ambas equações, (3.29) e (3.19), sejam verdadeiras, a variação de entropia total das *vizinhanças* para os quatro processos *reversíveis* no ciclo de Carnot tem que ser zero:

$$\Delta s_{H,viz} + \Delta s_{C,viz} = 0 \tag{3.30}$$

Como um resultado complementar, calculando a eficiência do ciclo de Carnot (veja Seção 2.9), obtemos

$$\eta \equiv \frac{\text{trabalho líquido}}{\text{Calor absorvido do reservatório quente}} = \frac{|W_{líquido}|}{|q_H|} = \frac{|q_H| - |q_C|}{|q_H|} = 1 - \frac{|q_C|}{|q_H|} \tag{3.31}$$

TABELA 3.2 Resumo da Variação de Entropia para o Ciclo de Carnot Reversível e para o Ciclo Irreversível no Caso II

Ciclo Reversível	Ciclo Irreversível
$\Delta s_{\text{ciclo}} = 0$	$\Delta s_{\text{ciclo}} = 0$
$\Delta s_{\text{viz}} = 0$	$\Delta s_{\text{viz}} > 0$
$\boldsymbol{\Delta s_{\text{univ}} = 0}$	$\boldsymbol{\Delta s_{\text{univ}} > 0}$

Podemos relacionar o calor transferido com a temperatura através da Equação (3.29), obtendo:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{3.32}$$

A Equação (3.32) representa a maior eficiência que podemos ter operando entre um reservatório quente a T_H e um reservatório frio a T_C. Para aumentar a eficiência, são necessários uma fonte de energia mais quente ou um sumidouro de energia mais frio. Encontramos essa relação pela primeira vez no Exemplo 2.20.

Vamos agora considerar um ciclo irreversível. Sabemos que um processo irreversível produz menos trabalho que um reversível. Se o calor absorvido do banho quente é idêntico, menos trabalho líquido significa que mais calor deve ser descartado para o banho frio (uma vez que $w_{\text{líquido}} = q_H + q_C$):

$$(q_C)_{\text{irrev, viz}} > (q_C)_{\text{rev, viz}} \tag{3.33}$$

Assim, para um ciclo *irreversível*, $(\Delta s_C)_{\text{viz}}$ é maior que para o ciclo de Carnot; logo,

$$\Delta s_{\text{viz}} = (\Delta s_H)_{\text{viz}} + (\Delta s_C)_{\text{viz}} > 0 \tag{3.34}$$

Assim, verificamos que a variação de entropia das *vizinhanças* para um *ciclo irreversível* é maior do que zero. As variações de entropia para o ciclo de Carnot reversível e para o ciclo de potência irreversível são dadas na Tabela 3.2.

Podemos resumir esta análise como:

> *Para o conjunto de processos* reversíveis, *descrito pelo ciclo de Carnot, a entropia das* vizinhanças *permanece inalterada, enquanto para um ciclo* irreversível *equivalente a entropia das* vizinhanças aumenta. *Em ambos os casos, as variações de entropia para o sistema são zero. Portanto, a variação de entropia das vizinhanças é igual à variação de entropia do universo.*

A comparação entre as Tabelas 3.1 e 3.2 apresenta um aspecto comum. A variação de entropia do universo é zero para o processo reversível e maior que zero para o processo irreversível.

▶ 3.4 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

No caso I da Seção 3.3, estudamos a expansão e a compressão adiabáticas de uma montagem pistão–cilindro. Nesses processos, a variação de entropia das vizinhanças é zero. Vimos que a variação de entropia do sistema é zero para um processo reversível e que a variação de entropia do sistema é maior que zero para um processo irreversível. No caso II, analisamos a variação de entropia associada a um ciclo termodinâmico, no qual a variação de entropia do sistema é, por definição, zero. A variação de entropia das vizinhanças é zero para um processo reversível e a variação de entropia das vizinhanças é maior que zero para um processo irreversível. Pode-se generalizar as nossas observações anteriores para *todos* os processos em relação à variação de entropia do universo. A Equação (3.3) indica que a variação de entropia do universo é a soma da variação de entropia do sistema mais a variação de entropia das vizinhanças. Denominamos essa generalização segunda lei da termodinâmica:

> *Para qualquer processo* reversível, *a entropia do universo permanece* inalterada, *enquanto para qualquer processo* irreversível, *a entropia do universo* aumenta.

ou, em outras palavras,

A entropia é a seta do tempo — quanto maior a entropia do universo, mais recente o evento.

Da mesma maneira que com a primeira lei, acreditamos nesses enunciados porque todas as observações que foram feitas e usadas para testar esses enunciados são consistentes com eles (da mesma maneira que nos dois casos específicos anteriores). Se quantificarmos o enunciado anterior (de modo que possamos resolver problemas, tais como determinar se é possível remover zinco com cal extinta), temos, para a segunda lei da termodinâmica,

$$\boxed{\Delta s_{\text{univ}} \geq 0} \tag{3.35}$$

Para um processo *reversível*,

$$\Delta s_{\text{univ}} = 0 \tag{3.36}$$

e para um processo *irreversível*,

$$\Delta s_{\text{univ}} > 0 \tag{3.37}$$

A Equação (3.36) fixa o limite da reversibilidade. Este caso representa o melhor que podemos fazer para um determinado projeto. A Equação (3.37) nos fala sobre a direcionalidade. Quando determinamos a entropia do *universo* para dois estados, aquele associado com maior entropia ocorreu mais recentemente. Se a entropia do universo é a mesma, o processo é reversível e pode ocorrer em qualquer direção.

▶ EXEMPLO 3.1
Cálculo de Δs_{univ} para Processos com Contribuições da Δs_{sis} e da Δs_{viz}

Na Seção 2.3, estudamos processos reversíveis e irreversíveis de uma montagem pistão–cilindro, realizando processos de expansão e compressão isotérmicos. Quatro desses processos estão resumidos na Figura 3.2:

(**i**) Expansão irreversível, processo A
(**ii**) Compressão irreversível, processo B
(**iii**) Expansão reversível, processo E
(**iv**) Compressão reversível, processo F

Calcule Δs_{univ} para cada um desses processos isotérmicos e mostre que o resultado é consistente com a segunda lei da termodinâmica.

SOLUÇÃO Neste exemplo, temos que considerar ambas as variações de entropia, a do sistema e a das vizinhanças. Vamos esboçar a metodologia de resolução com o processo A, a expansão irreversível isotérmica do estado 1 a 2 bar e 0,04 m³/mol até o estado 2 a 1 bar e 0,08 m³/mol. Como o processo é isotérmico, admitimos que as temperaturas das vizinhanças e do sistema são idênticas. Seus valores podem ser determinados por meio da lei do gás ideal:

$$T = T_{\text{viz}} = \frac{Pv}{R} = 962\,[\text{K}]$$

Para calcular a variação de entropia do sistema, temos que imaginar um processo reversível entre os mesmos estados, 1 e 2. Esse processo é representado na Figura 2.7 pelo processo E. Como a entropia é uma propriedade independente do caminho, as variações de entropia do *sistema* para o processo E e para o processo A têm que ser idênticas. Aplicando a definição dada pela Equação (3.2) ao processo isotérmico, obtemos

$$\Delta s_{\text{sis}} = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \tag{E3.1A}$$

Podemos determinar a quantidade de calor transferida aplicando a primeira lei ao processo reversível:

$$\Delta u = q_{\text{rev}} + w_{\text{rev}}$$

A variação de energia interna para um gás ideal que sofre um processo isotérmico é zero; assim,

$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = 5455\,[\text{J/mol}] \tag{E3.1B}$$

em que usamos o valor dado pela Equação (2.21). A substituição da Equação (E3.1B) pela (E3.1A) fornece:

$$\Delta s_{\text{sis}} = \frac{5455}{962} = 5{,}76[\text{J/mol K}] \tag{E3.1C}$$

TABELA E3.1 Resumo da Variação de Entropia para os Processos de Expansão/Compressão Isotérmicos Descritos na Seção 2.3

	Processos Irreversíveis		Processos Reversíveis	
	Expansão (Processo A)	Compressão (Processo B)	Expansão (Processo E)	Compressão (Processo F)
Δs_{sis}[J/(mol K)]	5,76	−5,76	5,76	−5,76
Δs_{viz}[J/(mol K)]	−4,14	8,32	−5,76	5,76
Δs_{univ}[J/(mol K)]	**1,61**	**2,56**	**0**	**0**

Este valor de Δs_{sis} é apresentado na Tabela E3.1 para ambos os processos, processo A e processo E.

Vamos calcular agora a variação de entropia das vizinhanças. Para calcular esse valor, um argumento conceitual é útil. *A variação de entropia das vizinhanças é idêntica para a transferência de calor reversível e para a transferência de calor irreversível, contanto que o valor de* q *seja o mesmo.* Macroscopicamente, podemos prever o mesmo efeito nas vizinhanças para uma determinada quantidade de calor transferida. Calor representa a transferência de energia devido a um gradiente térmico. Em uma abordagem molecular, a temperatura está associada ao movimento aleatório das moléculas. Assim, a transferência de energia em forma de calor representa o maior aumento possível na desordem, ou seja, aumento na entropia — tanto ocorrendo reversivelmente quanto irreversivelmente. Ao contrário, quando a energia é transferida em forma de trabalho, as moléculas são direcionadas de uma forma específica. Portanto, a entropia não aumenta. Conseqüentemente, para este cálculo usamos o valor de q encontrado para o processo A. Como a transferência de calor para as vizinhanças é o negativo da transferência de calor para o sistema — ou seja, o calor que sai das vizinhanças entra no sistema —, obtemos

$$\Delta s_{viz} = \frac{-q_A}{T_{viz}} = \frac{w_A}{T_{viz}} = -\frac{4000}{962} = -4{,}14[\text{J/mol K}] \qquad \text{(E3.1D)}$$

em que o valor do trabalho para o processo A é dado pela Equação (2.16). A variação de entropia das vizinhanças é apresentada na Tabela E3.1. Finalmente, a variação de entropia do universo é obtida somando-se os valores obtidos pelas Equações (E3.1C) e (E3.1D):

$$\Delta s_{univ} = \Delta s_{sis} + \Delta s_{sis} = 1{,}61\,[\text{J/(mol K)}]$$

Vemos que a variação de entropia para o universo é maior que zero para este processo irreversível, como requer a segunda lei. Valores para Δs_{sis}, Δs_{viz} e Δs_{univ} para os processos B, E e F podem ser determinados de maneira semelhante. Os valores obtidos são apresentados na Tabela E3.1. *Para ambos os processos irreversíveis, a variação de entropia do universo é maior que zero; por outro lado, a variação de entropia do universo é igual a zero para os processos reversíveis.* Nos processos de compressão, a variação de entropia do sistema é *negativa*. Este resultado é possível contanto que a variação de entropia das vizinhanças seja apropriadamente positiva. ◀

▶ 3.5 OUTROS ENUNCIADOS COMUNS DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Historicamente, a segunda lei foi estabelecida no contexto da obtenção de potência (trabalho) a partir de processos cíclicos nos quais o calor era absorvido de um reservatório quente e rejeitado para um reservatório frio. Assim, o enunciado da segunda lei é feito freqüentemente em termos do trabalho produzido e do calor rejeitado. Por exemplo, a segunda lei é comumente enunciada como se segue:

> *Calor não pode ser transferido de um corpo mais frio para um corpo mais quente sem produzir algum outro efeito.*
>
> Clausius

Podemos ver que o enunciado de Clausius é consistente com a definição geral apresentada na Seção 3.4. Se uma quantidade positiva de calor, q, flui reversivelmente de um corpo frio a T_C para um corpo quente a T_H, sem qualquer outro efeito, a variação de entropia é igual a

$$\Delta s = -\frac{q}{T_C} + \frac{q}{T_H} < 0 \qquad (3.38)$$

A quantidade do lado direito da Equação (3.38) é menor que zero, uma vez que $T_C < T_H$. Como Δs é negativa, a segunda lei da termodinâmica é violada, a menos que haja "algum

outro efeito" que apresente um Δs positivo suficientemente grande para compensar essa transferência de energia em forma de calor.

Outra forma comum de enunciar a segunda lei é dada por:

É impossível construir uma máquina que, operando em ciclo, possa converter em trabalho todo o calor absorvido.

Kelvin e Planck

Novamente, podemos verificar que este enunciado é consistente com a definição geral apresentada na Seção 3.4. Vamos considerar a máquina mais eficiente possível, a máquina de Carnot. Se $q_C = 0$, de acordo com a Equação (3.19) temos

$$\Delta s_{univ} = \Delta s_{viz} = -\frac{q_H}{T_H} < 0 \tag{3.39}$$

que também viola a segunda lei da termodinâmica. Há muitas outras formas específicas de enunciar a segunda lei. É claro que os enunciados anteriores podem ser verificados em termos das generalizações apresentadas na Seção 3.4, mas o contrário não é tão claro.

▶ 3.6 A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA PARA SISTEMAS FECHADOS E SISTEMAS ABERTOS

Em geral, existem dois modos para se utilizar a segunda lei da termodinâmica:

$$\Delta S_{univ} \geq 0 \tag{3.40}$$

1. Podemos determinar se um processo é possível (e estimar a sua eficiência). Isto se aplica a processos irreversíveis reais, para os quais a variação de entropia do universo é maior que 0:

$$\Delta S_{univ} > 0 \tag{3.41}$$

2. A segunda lei também pode ser usada para fornecer uma restrição adicional para resolver um problema; ou seja, ela nos fornece uma outra equação a ser usada. Para aplicar a segunda lei dessa forma, temos que admitir que o processo é reversível. Neste caso, utilizamos

$$\Delta S_{univ} = 0 \tag{3.42}$$

Cálculo de Δs para Sistemas Fechados

Em um sistema *fechado*, a massa não é transferida através das fronteiras do sistema. Podemos escrever a Equação (3.40) como

$$\Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} \geq 0 \tag{3.43}$$

A variação de entropia das vizinhanças é idêntica para a transferência de calor reversível e para a transferência de calor irreversível, contanto que a magnitude de Q seja a mesma (veja a discussão no Exemplo 3.1). Se as vizinhanças estão a **temperatura constante**, T_{viz}, podemos escrever a variação de entropia das vizinhanças como

$$\Delta S_{viz} = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta Q_{viz}}{T_{viz}} = \frac{1}{T_{viz}} \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \delta Q_{viz} = \frac{Q_{viz}}{T_{viz}} \tag{3.44}$$

Temos que ter cuidado com as convenções de sinal. Se o calor flui para dentro do sistema, ele tem que fluir para fora das vizinhanças, ou seja:

$$Q_{viz} = -Q \tag{3.45}$$

A substituição das Equações (3.44) e (3.45) na Equação 3.43 fornece

$$\begin{aligned} \Delta S_{sis} + \frac{Q_{viz}}{T_{viz}} &= n(s_{final} - s_{inicial}) + \frac{Q_{viz}}{T_{viz}} \geq 0 \\ &= n(s_{final} - s_{inicial}) - \frac{Q}{T_{viz}} \geq 0 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Assim como a primeira lei, a segunda lei pode ser escrita na forma *diferencial*:

$$nds + \frac{\delta Q_{viz}}{T_{viz}} \geq 0 \tag{3.47}$$

Como obter os valores de s?

▶ EXEMPLO 3.2
Cálculo de Δs_{univ} Utilizando um Processo Reversível Hipotético

Um tanque isolado (V = 1,6628 L) é dividido em duas partes iguais por uma partição delgada. Na esquerda existe um gás ideal a 100 kPa e 500 K; e na direita vácuo. Ocorre o rompimento da partição, com uma ruidosa explosão.
(**a**) Qual é a temperatura final no tanque?
(**b**) Qual é Δs_{univ} para o processo?

SOLUÇÃO Uma representação esquemática do sistema é mostrada no lado esquerdo da Figura E3.2.

(**a**) Podemos aplicar a primeira lei da termodinâmica para determinar a temperatura final. Se escolhermos o tanque inteiro como o sistema, não há trabalho nem calor sendo transferido pelas suas fronteiras durante esse processo. Logo,

$$\Delta U = Q + W = 0 \tag{E3.2}$$

A energia interna no estado final é igual à do estado inicial. Para um gás ideal, $u = u$ (T, somente); assim, de acordo com a Equação (E3.2), a temperatura não muda:

$$T_2 = 500 \text{ K}$$

(**b**) Temos que aplicar a segunda lei da termodinâmica. Como s é uma propriedade do sistema, ela só depende do estado final e do estado inicial, *não* do processo (do caminho). Para calcular Δs_{sis}, escolhemos um caminho reversível pelo qual o sistema vai do mesmo estado inicial para o mesmo estado final do sistema real. Podemos então usar a definição da variação de entropia, uma vez que ela corresponde a um processo reversível, $\left(\int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{rev}}{T} \equiv \Delta s \right)$. Esse caminho hipotético é ilustrado no lado direito da Figura E3.2. Para esse processo *reversível* hipotético, temos:

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = 0$$

ou

$$Q_{rev} = -W_{rev} = \int_{0,8314 \text{ L}}^{1,6628 \text{ L}} P\,dV = \int \frac{nRT}{V} dV$$

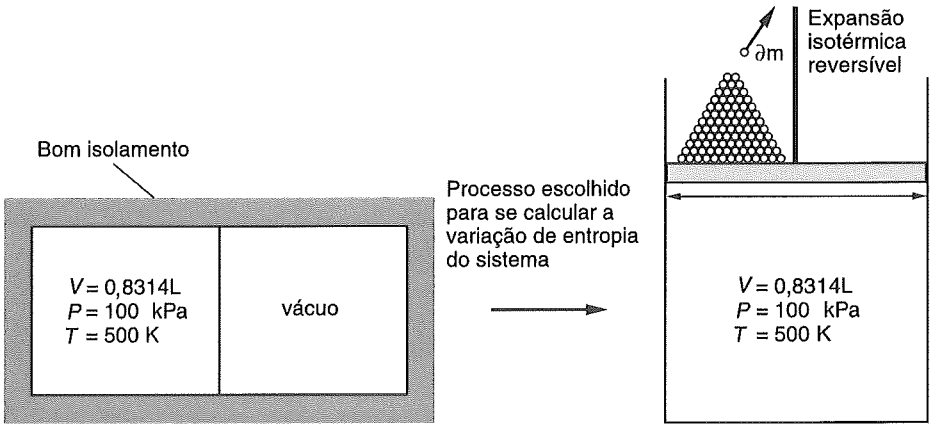


Figura E3.2 O processo irreversível do enunciado do problema está no lado esquerdo. O caminho reversível hipotético entre os mesmos estados, inicial e final, mostrado no lado direito, é usado para se calcular a variação de entropia do sistema.

Substituindo os valores numéricos, temos

$$q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{n} = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \left(8{,}314\left[\frac{J}{mol\ K}\right]\right)(500\,[K])\ln 2 = 2881\left[\frac{J}{mol}\right]$$

Substituindo na definição de Δs:

$$\Delta s_{sis} = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{2881\,[J/mol]}{500\,[K]} = 5{,}76\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$$

em que retiramos T da integral uma vez que o processo hipotético é isotérmico. Como não há transferência de calor para as vizinhanças no processo irreversível real,

$$\Delta s_{viz} = 0$$

Finalmente, a variação de entropia do universo pode ser determinada adicionando-se a variação de entropia do sistema à variação de entropia das vizinhanças de acordo com a Equação (3.3):

$$\Delta s_{univ} = \Delta s_{sis} + \Delta s_{viz} = 5{,}76\ J/(mol\ k)$$

Observe que esse valor é maior do que zero, indicando um processo irreversível, como poderíamos esperar, para este autêntico processo espontâneo:

$$\Delta s_{univ} > 0$$ ◀

▶ EXEMPLO 3.3
Variação de Entropia na Obtenção do Equilíbrio Térmico

Considere um sistema isolado contendo dois blocos de cobre com a mesma massa. Um bloco está inicialmente a 0°C enquanto o outro está a 100°C. Os dois corpos são postos em contato para permitir que o equilíbrio térmico seja atingido. Qual é a variação de entropia do sistema durante esse processo? Sabe-se que a capacidade calorífica do cobre é:

$$c_P = 24{,}5\,[J/(mol\ K)]$$

SOLUÇÃO Consideramos o bloco frio como "bloco 1" e o bloco quente como "bloco II", conforme pode ser visto na Figura E3.3. Os blocos vão do estado 1, em que eles estão a temperaturas diferentes, até o estado 2, no qual as suas temperaturas são iguais. A pressão permanece constante durante o processo.

Temos inicialmente que determinar a temperatura final, T_2. Aplicando a primeira lei para um sistema isolado, a pressão constante, obtemos

$$\Delta H = n_I \Delta h_I + n_{II} \Delta h_{II} = 0 \qquad \text{(E3.3A)}$$

na qual os índices inferiores "I" e "II" se referem a cada um dos blocos. Para o caso da capacidade calorífica constante, a Equação E3.1 pode ser escrita como

$$n_I c_P (T_2 - T_{1,I}) + n_{II} c_P (T_2 - T_{1,II}) = 0 \qquad \text{(E3.3B)}$$

Como os blocos têm massas iguais,

$$n_I = n_{II} = n \qquad \text{(E3.3C)}$$

Resolvendo a Equação (E3.3B) e considerando (E3.3C), temos

$$T_2 = \frac{T_{1,I} + T_{1,II}}{2} = 323\,[K]$$

Para obter a variação de entropia total do sistema, podemos somar as variações de cada bloco:

$$\Delta S = n_I \Delta s_I + n_{II} \Delta s_{II} \qquad \text{(E3.3D)}$$

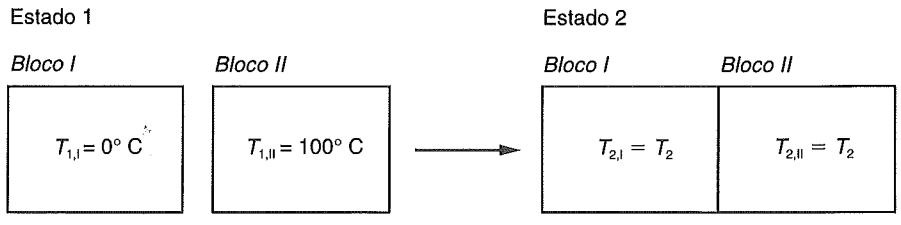


Figura E3.3 Estados inicial (estado 1) e final (estado 2) de dois blocos de cobre que atingem o equilíbrio térmico.

Podemos aplicar a Equação (3.1) para calcular Δs_{I} e Δs_{II}. Inicialmente, precisamos determinar δq_{rev}. Para tal, realizamos um caminho reversível, a pressão constante, de T_1 até T_2. Este processo pode ser concebido colocando-se cada bloco em contato térmico com uma série de reservatórios que estão, cada um deles, só inifitesimalmente mais quente (ou mais frio) que um dado bloco. Então q_{rev} é dado por:

$$q_{\text{rev}} = \Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_{\text{P}} \text{d}T$$

ou

$$\delta q_{\text{rev}} = c_{\text{P}} \text{d}T$$

Assim, a variação de entropia é dada por

$$\Delta s = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{\text{P}} \text{d}T}{T} \tag{E3.3E}$$

Aplicando a Equação (E3.3E) ao sistema de dois blocos com capacidade calorífica constante, obtemos

$$\Delta S = n_{\text{I}} c_{\text{P}} \ln\left(\frac{T_2}{T_{1,\text{I}}}\right) + n_{\text{II}} c_{\text{P}} \ln\left(\frac{T_2}{T_{1,\text{II}}}\right)$$

Rearranjando e substituindo os valores numéricos, temos

$$\Delta s = \frac{\Delta S}{2n} = \frac{c_{\text{P}}}{2}\left[\ln\left(\frac{T_2}{T_{1,\text{I}}}\right) + \ln\left(\frac{T_2}{T_{1,\text{II}}}\right)\right] = \frac{c_{\text{P}}}{2} \ln\left(\frac{T_2^2}{T_{1,\text{I}}, T_{1,\text{II}}}\right)$$

$$= \left(\frac{24{,}5}{2}\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]\right) \ln\left(\frac{323^2}{(273)(373)}\right) = 0{,}30\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$$

Como temos um sistema isolado, a variação de entropia das vizinhanças é zero. O valor positivo que obtivemos confirma que a energia flui espontaneamente de bloco quente para bloco frio. ◀

▶ EXEMPLO 3.4
Cálculo da Entropia para uma Mudança de Fase

Calcule a variação de entropia quando 1 mol de vapor saturado de etanol condensa no seu ponto de ebulição normal.

SOLUÇÃO Para o etanol temos que a entalpia de vaporização e o ponto de ebulição normal são

$$\Delta h_{\text{vap},C_2H_6O} = 38{,}56\,[\text{kJ/mol}] \text{ e } T_{\text{eb}} = 78{,}2\,[^\circ\text{C}]$$

O ponto de ebulição é, por definição, a temperatura à qual a mudança de fase ocorre reversivelmente. Logo, podemos utilizá-la diretamente na definição de entropia, Equação (3.2). A partir do balanço de energia a P constante, obtemos

$$\Delta h = h_l - h_v = q_{\text{rev}} = -\Delta h_{\text{vap},C_2H_6O} \tag{E3.4}$$

Substituindo então a Equação (E3.4) na definição da entropia, e observando que esse processo ocorre a temperatura constante T_{eb}, temos

$$\Delta s = \int_{\text{vapor}}^{\text{líquido}} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{-\Delta h_{\text{vap},C_2H_6O}}{T_{\text{eb}}}$$

A substituição dos dados do problema nos fornece

$$\Delta s = \frac{-38{,}56\,[\text{kJ/mol}]}{351{,}4\text{ K}} = -0{,}1098\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}\right]$$

A variação de entropia do sistema tem um valor negativo, uma vez que o líquido está em um estado mais ordenado que o vapor. Porém, esse processo não viola a segunda lei, pois é a variação de entropia do universo que deve ser maior que zero. Portanto, também podemos dizer que a variação de entropia das vizinhanças deve ser pelo menos $-0{,}1098$ [kJ/(mol K)] para que esse processo ocorra. ◀

Cálculo de Δs para Sistemas Abertos

Nos sistemas **abertos**, a massa pode fluir para dentro e para fora do sistema. Assim, a entropia dos fluxos em escoamento se transfere das vizinhanças para o sistema. Um exemplo de um

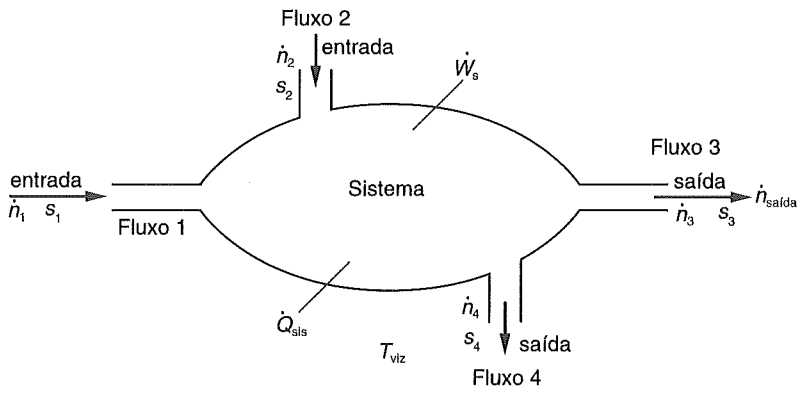


Figura E3.5 Bocal do Exemplo 3.5 com as propriedades do vapor conhecidas e desconhecidas assinaladas.

sistema aberto com dois fluxos para dentro e dois fluxos para fora é mostrado na Figura 3.5. Como no caso da primeira lei, em geral é mais conveniente utilizar taxas de fluxo [mol/s] e de transferência de energia [J/s] ou [W]. Dividindo a Equação (3.43) por Δt e fazendo o limite quando o intervalo de tempo tende a zero, podemos reescrever a segunda lei como

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{univ} = \left(\frac{dS}{dt}\right)_{sis} + \left(\frac{dS}{dt}\right)_{viz} \geq 0 \tag{3.48}$$

No **estado estacionário**, a variação de entropia do sistema é zero:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{sis} = 0 \tag{3.49}$$

Além do calor trocado com as vizinhanças, a variação de entropia das vizinhanças é afetada pelo fluxo de massa para fora ou para dentro do sistema. Cada mol de um fluxo de saída contém uma quantidade de entropia, $s_{saída}$, que é adicionada às vizinhanças, enquanto cada fluxo de entrada retira uma quantidade de entropia, $s_{entrada}$, das vizinhanças. Portanto, a *temperatura constante*, T_{viz}, a taxa de variação da entropia das vizinhanças pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\left(\frac{dS}{dt}\right)_{viz} &= \sum_{saída} \dot{n}_{saída}\, s_{saída} - \sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}\, s_{entrada} + \frac{\dot{Q}_{viz}}{T_{viz}} \\ &= \sum_{saída} \dot{n}_{saída}\, s_{saída} - \sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}\, s_{entrada} - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}}\end{aligned} \tag{3.50}$$

em que a Equação (3.45) foi usada. Aplicando-se as Equações (3.49) e (3.50), a Equação (3.48) em estado estacionário torna-se

$$\sum_{saída} n_{saída}\, s_{saída} - \sum_{entrada} n_{entrada}\, s_{entrada} - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} \geq 0 \tag{3.51}$$

No caso de um fluxo de entrada e um fluxo de saída, a Equação (3.51) pode ser escrita como

$$\dot{n}(s_{saída} - s_{entrada}) - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} \geq 0 \tag{3.52}$$

na qual as vazões molares de saída e de entrada são idênticas a $\dot{n}$. Na forma *diferencial*, o balanço de entropia no estado estacionário pode ser escrito como:

$$\dot{n}ds - \frac{\delta Q}{T_{viz}} \geq 0 \tag{3.53}$$

Para problemas no estado não-estacionário, a variação de entropia do sistema, $(dS/dt)_{sis}$, tem que ser incluída. Adicionando este termo à Equação (3.51) temos:

$$\frac{dS}{dt} + \sum_{saída} \dot{n}_{saída}\, s_{saída} - \sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}\, s_{entrada} - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} \geq 0 \tag{3.54}$$

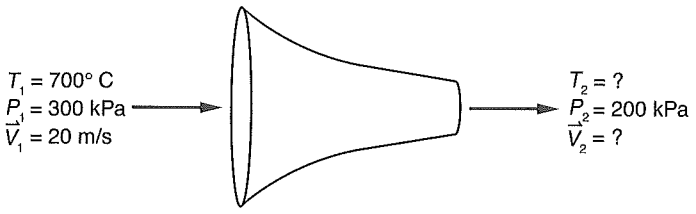


Figura 3.5 Representação esquemática de um sistema aberto com dois fluxos de entrada e dois fluxos de saída.

▶ EXEMPLO 3.5
Usando a Entropia para Calcular a Velocidade de Saída de um Bocal

Vapor entra em um bocal a 300 kPa e 700°C a uma velocidade de 20 m/s. A pressão de saída do bocal é 200 kPa. Admitindo que esse processo é reversível e adiabático, determine (**a**) a temperatura de saída e (**b**) a velocidade de saída.

SOLUÇÃO Inicialmente, faremos um esquema do processo incluindo toda a informação de que dispomos. Assinalamos a entrada como estado "1" e a saída como estado "2," como mostra a Figura E3.5.

O balanço dado pela primeira lei para um sistema aberto no estado estacionário fornece

$$0 = \dot{m}_1(\hat{h} + \hat{e}_K + \hat{e}_P)_1 - \dot{m}_2(\hat{h} + \hat{e}_K + \hat{e}_P)_2 + \dot{Q} + \dot{W}_s$$

Escrevemos a equação em base mássica antecipando-nos ao uso das tabelas de vapor para obter os valores das propriedades termodinâmicas. Pelo balanço de massa, $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$, e usando a definição da energia cinética obtemos

$$\hat{h}_1 + \frac{\vec{V}_1^2}{2} = \hat{h}_2 + \frac{\vec{V}_2^2}{2} \tag{E3.5A}$$

A Equação (E3.5A) tem duas incógnitas $\hat{h}_2$ e $\vec{V}_2$; portanto, precisamos de uma outra equação. Para um processo adiabático reversível, a segunda lei nos diz que $\Delta s = 0$, ou

$$\hat{s}_1 = \hat{s}_2 \tag{E3.5B}$$

Vale a pena, neste momento, refletir na metodologia empregada na solução do problema. O estado 1 está termodinamicamente determinado, uma vez que conhecemos T_1 e P_1. Assim, podemos determinar qualquer outra propriedade, inclusive $\hat{s}_1$. Uma vez que a entropia específica do estado 1 é conhecida, conhecemos também $\hat{s}_2$, pela Equação (E3.5B). Este valor, junto com P_2, fixa o estado 2, de modo que podemos, a princípio, determinar qualquer outra propriedade, inclusive a temperatura e a entalpia.

A partir das tabelas de vapor, para o estado 1, obtemos

$$\hat{h}_1 = 3927{,}1\,[\text{kJ/kg}]$$

e

$$\hat{s}_1 = 8{,}8319\,[\text{kJ/(kg K)}] = \hat{s}_2$$

Vamos agora para a tabela em $P = 200$ kPa e determinamos (através de interpolação) que o vapor tem $\hat{s}_1 = 8{,}8319$ [kJ/(kg K)] quando

$$T_2 = 623[^\circ\text{C}]$$

e

$$\hat{h}_2 = 3754{,}7\,[\text{kJ/kg}]$$

Agora podemos resolver a Equação (E3.5A) para a velocidade de saída:

$$\vec{V}_2 = \sqrt{2(\hat{h}_1 - \hat{h}_2) + \vec{V}_1^2} = \sqrt{2\,(172{,}4 \times 10^3)\,[\text{J/kg}] + 400\,[\text{m}^2/\text{s}^2]} = 587{,}5\,[\text{m/s}]$$

O vapor perdeu bastante energia interna, esfriando de 700°C para 623°C, de modo que apresenta uma velocidade de saída muito alta (575 m/s). Novamente, este exemplo ilustra as grandes quantidades de energia contidas em u. ◀

▶ EXEMPLO 3.6
Entropia Gerada por um Aquecedor de Água de Alimentação Aberto

No Exemplo 2.18, analisamos um aquecedor de água de alimentação aberto. Vapor d'água superaquecido a uma pressão de 200 bar, à temperatura de 500°C e uma vazão mássica de 10 kg/s, é levado a um estado de vapor saturado a 100 bar quando misturado com um fluxo de água líquida a 20°C e 100 bar. A vazão mássica da água líquida é de 1,95 kg/s. Qual é a entropia gerada durante esse processo?

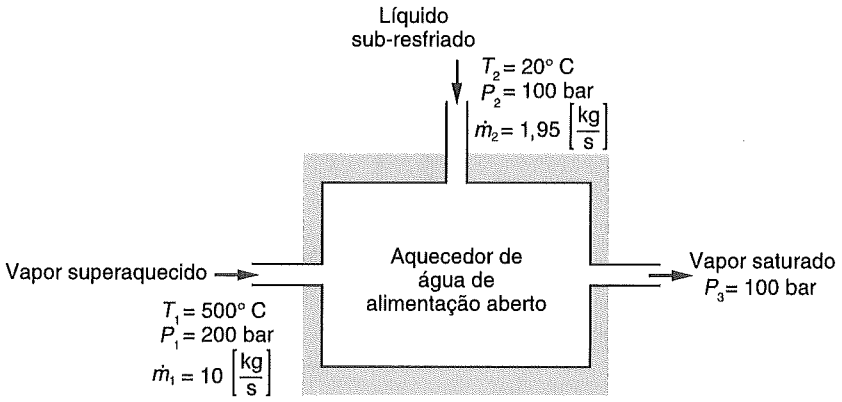


Figura E3.6 Esquema do aquecedor de água de alimentação aberto.

SOLUÇÃO Inicialmente, fazemos um esquema do sistema tal como mostra a Figura E3.6. Admitindo-se que a taxa de transferência de calor é desprezível, a variação de entropia se reduz à soma do fluxo de saída menos os fluxos de entrada:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{univ} = \dot{m}_3\hat{s}_3 - (\dot{m}_1\hat{s}_1 + \dot{m}_2\hat{s}_2) \tag{E3.6A}$$

O balanço de massa no estado estacionário fornece

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 = 11{,}95\,[\text{kg/s}] \tag{E3.6B}$$

Podemos utilizar os valores das entalpias listados nas tabelas de vapor (Apêndice B). Para o estado 1 [vapor de superaquecido a 500°C e 200 bar (= 20 MPa)],

$$\hat{s}_1 = 6{,}1400\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right]$$

Para o estado 2, líquido sub-resfriado a 20°C e 100 bar:

$$\hat{s}_2 = 0{,}2945\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right]$$

e vapor saturado a 100 bar (10 MPa) para o estado 3:

$$\hat{s}_3 = 5{,}6140\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right]$$

Finalmente, rearranjando a Equação (E3.6A) e substituindo os valores numéricos temos

$$\begin{aligned}\left(\frac{dS}{dt}\right)_{univ} = &\left\{\left(11{,}95\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]\right)\left(5{,}6140\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right]\right)\right\} \\ &- \left\{\left(10{,}0\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]\right)\left(6{,}1400\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right]\right)\right. \\ &\left. + \left(1{,}95\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]\right)\left(0{,}2945\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}\right]\right)\right\} = 5{,}11\left[\frac{\text{kW}}{\text{K}}\right]\end{aligned}$$

A entropia aumenta, como poderíamos esperar para esse processo espontâneo. ◀

▶ 3.7 CÁLCULO DE Δs PARA UM GÁS IDEAL

Esta seção ilustra como calcular a variação de entropia de um gás ideal entre dois estados quando P e T, para cada um dos estados, são conhecidas. Definiremos o estado inicial como estado 1, a P_1 e T_1, e o estado final como estado 2, a P_2 e T_2. Considerando que a entropia é uma função de estado, podemos construir qualquer caminho que seja conveniente entre o estado 1 e o estado 2 para calcular Δs. A Figura 3.6 traz um exemplo de caminho hipotético.

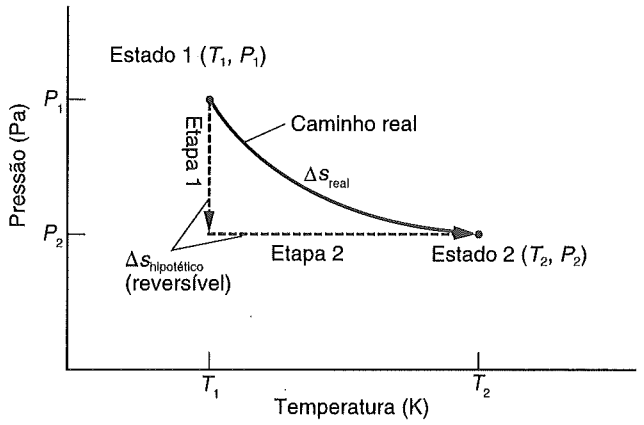


Figura 3.6 Gráfico de um processo em que um sistema vai do estado 1 para o estado 2 no espaço *TP*. A variação de entropia é calculada ao longo de um caminho hipotético reversível.

Escolhemos um processo reversível para o nosso caminho hipotético de modo que possamos aplicar a definição de entropia. A primeira etapa consiste em uma expansão isotérmica, enquanto a segunda etapa é um aquecimento isobárico. Para determinar Δs, calcularemos a variação de entropia para cada uma das etapas e depois as somamos. Detalhes do desenvolvimento de cada etapa são apresentados a seguir.

Etapa 1: Expansão isotérmica reversível

A variação de energia interna para um gás ideal é, por definição, zero; assim, o balanço diferencial de energia é

$$\mathrm{d}u = \delta q_{\mathrm{rev}} + \delta w_{\mathrm{rev}} = 0 \tag{3.55}$$

Resolvendo a Equação (3.55) para a transferência de calor infinitesimal, temos

$$\delta q_{\mathrm{rev}} = -\delta w_{\mathrm{rev}} = P\mathrm{d}v \tag{3.56}$$

Aplicando a Equação (3.56) na definição de entropia, Equação (3.2), temos

$$\Delta s_{\mathrm{etapa\,1}} = \int \frac{\delta q_{\mathrm{rev}}}{T} = \int \left(\frac{P}{T}\right) \mathrm{d}v \tag{3.57}$$

Usando a lei do gás ideal ($P/T = R/v$) e observando que o volume ao final da etapa 1 é RT_1/P_2, obtemos

$$\Delta s_{\mathrm{etapa\,1}} = \int_{v_1}^{RT_1/P_2} \left(\frac{R}{v}\right) \mathrm{d}v = R \ln\left[\frac{RT_1/P_2}{v_1}\right] = R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{3.58}$$

Etapa 2: Aquecimento isobárico reversível

Novamente, vamos considerar a transferência de calor reversível, q_{rev}, e usar esta condição na definição de entropia. Aplicando a primeira lei,

$$\mathrm{d}u = \delta q_{\mathrm{rev}} + \delta w_{\mathrm{rev}} = \delta q_{\mathrm{rev}} - P\mathrm{d}v \tag{3.59}$$

Resolvendo a Equação (3.59) para δq_{rev}:

$$\delta q_{\mathrm{rev}} = \mathrm{d}u + P\mathrm{d}v + v\mathrm{d}P = \mathrm{d}(u + Pv) = \mathrm{d}h \tag{3.60}$$

sendo que o termo $v\mathrm{d}P$ foi acrescentado ao lado direito, uma vez que $\mathrm{d}P = 0$ para um processo a pressão constante. Assim, a variação de entropia é igual a

$$\Delta s_{\mathrm{estapa\,2}} = \int \frac{\delta q_{\mathrm{rev}}}{T} = \int \frac{\mathrm{d}h}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} \mathrm{d}T \tag{3.61}$$

em que a definição de capacidade calorífica, Equação (2.58), foi usada.

Somando as duas etapas do nosso caminho reversível hipotético temos

$$\Delta s = \Delta s_{\text{etapa2}} + \Delta s_{\text{etapa1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{3.62}$$

A Equação (3.62) é verdadeira para o caso geral da variação de entropia de um gás ideal entre o estado 1 e o estado 2. *Observação*: nesta expressão, a **propriedade** Δs depende somente de outras propriedades — ou seja, c_P, T, P — logo, é independente do caminho. Portanto, a Equação (3.62) pode ser aplicada a *qualquer processo*, seja ele reversível ou irreversível. Seu uso não se limita apenas aos processos reversíveis para os quais foi desenvolvida.

Quando c_P é constante, a Equação (3.62) torna-se

$$\Delta s = c_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \qquad (c_p \text{ constante}) \tag{3.63}$$

De maneira semelhante, pode-se mostrar que para um gás ideal a variação de entropia entre (T_1, v_1) e (T_2, v_2) é dada por (veja o Problema 3.1):

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \tag{3.64}$$

Com c_v constante, a Equação (3.64) torna-se

$$\Delta s = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \qquad (c_v \text{ constante}) \tag{3.65}$$

▶ EXEMPLO 3.7
Cálculo da Variação de Entropia para uma Compressão Isotérmica Irreversível

Um dispositivo constituído de um pistão–cilindro contém 0,50 m³ de um gás ideal, inicialmente a 150 kPa e 20 C. O gás é submetido a uma pressão externa constante de 400 kPa e comprimido em um processo isotérmico. Admita que as vizinhanças estão a 20°C. Considere $c_p = 2{,}5R$ e admita a validade do modelo de gás ideal.
(a) Determine a quantidade de calor (em kJ) transferida durante o processo.
(b) Qual é a variação de entropia do sistema, das vizinhanças e do universo?
(c) O processo é reversível, irreversível ou impossível?

SOLUÇÃO (**a**) Para determinar a transferência de calor durante o processo, podemos aplicar a primeira lei. A variação de energia interna de um gás ideal que sofre um processo isotérmico é zero:

$$\Delta U = Q + W = 0$$

Resolvendo para Q temos

$$Q = -W = P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = P_2\left(\frac{P_1 V_1}{P_2} - V_1\right) = V_1(P_1 - P_2)$$

Finalmente, substituindo os valores numéricos:

$$Q = (0{,}50\,[\text{m}^3])\,(-250\,[\text{kPa}]) = -125\,[\text{kJ}]$$

(**b**) Para determinar a variação de entropia do sistema, podemos aplicar a Equação (3.63):

$$\Delta s_{\text{sis}} = c_P \ln\frac{T_2}{T_1} - R \ln\frac{P_2}{P_1}$$

O primeiro termo é zero, uma vez que a temperatura é constante no processo. Assim,

$$\Delta s_{\text{sis}} = n\Delta s_{\text{sis}} = \left(\frac{PV}{T}\right)_1 \left(-\ln\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Substituindo os valores numéricos, temos

$$\Delta S_{\text{sis}} = \left(\frac{150\,[\text{kPa}]0{,}5\,[\text{m}^3]}{293\,[\text{K}]}\right)\left(-\ln\frac{400}{150}\right) = -0{,}25\left[\frac{\text{kJ}}{\text{K}}\right]$$

A variação de entropia das vizinhanças é determinada por

$$\Delta S_{viz} = \frac{Q_{viz}}{T} = \frac{-Q}{T} = \frac{125\,[\text{kJ}]}{293\,[\text{K}]} = 0{,}43\left[\frac{\text{kJ}}{\text{K}}\right]$$

A variação de entropia do universo é igual à do sistema mais a das vizinhanças:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{viz} = 0{,}18\,[\text{kJ/K}]$$

(c) Como a entropia do universo aumenta, esse processo é irreversível. A irreversibilidade surge da diferença finita de pressão. ◀

▶ EXEMPLO 3.8
Cálculo da Variação de Entropia entre Dois Estados

Calcule a variação de entropia quando 1 mol de ar é aquecido e se expande de 25°C e 1 bar até 100°C e 0,5 bar.

SOLUÇÃO Nessas condições de baixas pressões, podemos considerar o ar um gás ideal. A variação de entropia entre o estado inicial (1) e o estado final (2) é dada pela Equação (3.62):

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T}\,dT - R\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{E3.8A}$$

O primeiro termo do lado direito é integrado da seguinte maneira:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T}\,dT = R\int_{298}^{373}\left[AT^{-1} + B + DT^{-3}\right]dT = R\left[A\ln T + BT - \frac{D}{2T^2}\right]_{298}^{373} = 0{,}793R \tag{E3.8B}$$

na qual os parâmetros usados para o ar foram:

$$A = 3{,}355, \qquad B = 0{,}575 \times 10^{-3}, \qquad \text{e} \quad D = -0{,}016 \times 10^{5}$$

A substituição da Equação (E3.8B) em (E3.8A) fornece

$$\Delta s = R(0{,}793 - \ln 2) = 0{,}83\,[\text{J/(mol K)}]$$

Uma outra abordagem consiste em usar os valores de capacidade calorífica média do Exemplo 2.7:

$$\Delta s = \bar{c}_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 29{,}37\ln\left(\frac{373}{298}\right) - 8{,}314\ln\left(\frac{1}{0{,}5}\right) = 0{,}83\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$$

Interpolamos entre 300 K e 400 K para obter $\bar{c}_p = 29{,}37$ [J/(mol K)]. Neste caso, essas duas abordagens dão valores idênticos. Você acha que isso é sempre verdade? ◀

▶ EXEMPLO 3.9
Cálculo da Variação de Entropia de Mistura

Um mol de N_2 puro e 1 mol de O_2 puro estão contidos em compartimentos separados de um recipiente rígido a 1 bar e 298 K. Deixa-se, então, que os gases se misturem. Calcule a variação de entropia do processo de mistura.

SOLUÇÃO Um esquema do processo de mistura representado por ΔS_{mis} é mostrado na Figura E3.9A. Temos liberdade de escolher qualquer caminho para calcular a variação de entropia do processo de mistura. Um possível caminho de solução é mostrado na Figura 3.9B. Na primeira etapa (etapa 1), cada uma das espécies puras, N_2 e O_2, é reversivelmente e isotermicamente expandida até o tamanho do recipiente da mistura. Durante esse processo, a pressão diminui para p_{O_2} e p_{N_2}, respectivamente.

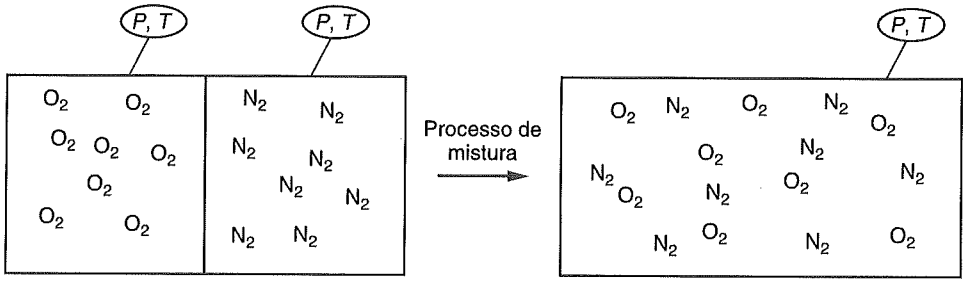


Figura E3.9A Mistura de N_2 e O_2 em um recipiente rígido a P e T constantes.

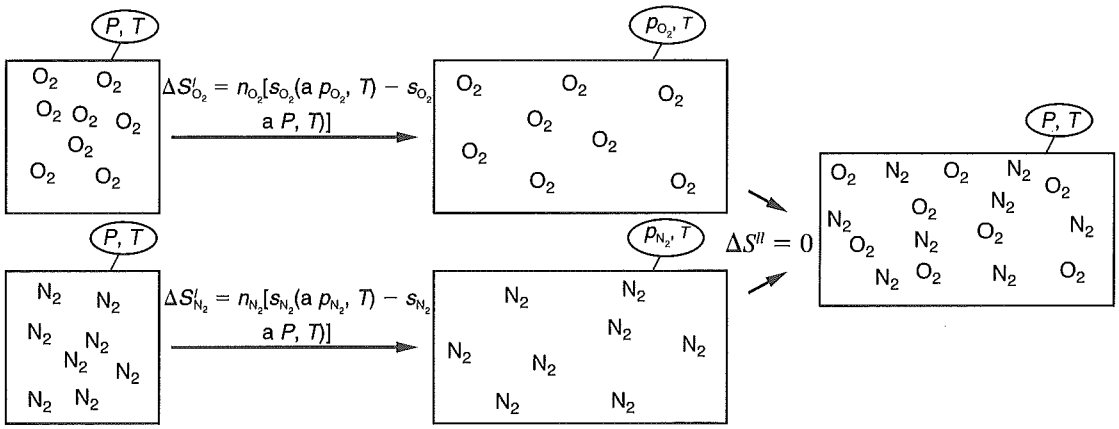


Figura E3.9B Caminho hipotético de solução para se calcular Δs para o processo de mistura.

A variação de entropia para cada etapa é determinada através da Equação (3.62):

$$\Delta S^{\mathrm{I}}_{\mathrm{O_2}} = n_{\mathrm{O_2}}\left(s_{\mathrm{O_2}}\,\text{assim}\ p_{\mathrm{O_2}}, T\right) - s_{\mathrm{O_2}}(\text{assim}\ P, T)) = -n_{\mathrm{O_2}}R\left(\ln\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{P}\right)$$

e

$$\Delta S^{\mathrm{I}}_{\mathrm{N_2}} = n_{\mathrm{N_2}}\left(s_{\mathrm{N_2}}\ \text{assim}\ p_{\mathrm{N_2}}, T\right) - s_{\mathrm{N_2}}(\text{assim}\ P, T)) = -n_{\mathrm{N_2}}R\left(\ln\frac{p_{\mathrm{N_2}}}{P}\right)$$

na qual as pressões parciais p_{O_2} e p_{N_2} são iguais a 0,5 bar. A próxima etapa (etapa II) consiste na superposição dos dois sistemas expandidos. Uma vez que o O_2 se comporta como um gás ideal, ele não é afetado pela presença de N_2, e vice-versa; assim, as propriedades individuais de cada espécie permanecem inalteradas. Portanto,

$$\Delta S^{\mathrm{II}} = n_{\mathrm{O_2}}\Delta s^{\mathrm{II}}_{\mathrm{O_2}} + n_{\mathrm{N_2}}\Delta s^{\mathrm{II}}_{\mathrm{N_2}} = 0$$

e

$$\Delta S = \Delta S^{\mathrm{I}}_{\mathrm{O_2}} + \Delta S^{\mathrm{I}}_{\mathrm{N_2}} + \Delta S^{\mathrm{II}} = -n_{\mathrm{O_2}}R\left(\ln\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{P}\right) - n_{\mathrm{N_2}}R\left(\ln\frac{p_{\mathrm{N_2}}}{P}\right) = 11{,}53\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\right]$$

O caminho mostrado na Figura E3.9B tem implicações interessantes, em termos do ponto de vista molecular, para o aumento de entropia de cada espécie. O aumento de entropia não resulta diretamente do fato do N_2 se misturar com o O_2, mas por conta do O_2 ter mais espaço para se deslocar, o que leva a um aumento na incerteza de sua posição; logo, informação é perdida e a entropia é maior. ◀

▶ EXEMPLO 3.10
Reformulação do Processo Politrópico em Termos de Entropia

Na Seção 2.7.2, obtivemos a seguinte expressão para um processo adiabático reversível de um gás ideal com capacidade calorífica constante, através de uma análise baseada na primeira lei:

$$PV^k = \text{const}$$

Obtenha a mesma equação através de uma análise baseada na segunda lei, a partir da Equação (3.63).

SOLUÇÃO A Equação (3.63) pode ser igualada a zero para um processo adiabático reversível:

$$\Delta s = c_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0$$

Rearranjando, obtemos

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_P} = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R} \tag{E3.10}$$

Aplicando-se a lei do gás ideal e a relação $R = c_p - c_v$, a Equação (E3.10) torna-se

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_P} = \left(\frac{\left(\frac{PV}{nR}\right)_2}{\left(\frac{PV}{nR}\right)_1}\right)^{c_P} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{c_P - c_v}$$

Porém, como $n_1 = n_2$, temos

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{c_v} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{c_P}$$

ou

$$PV^k = \text{const}$$

com

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

A análise é muito mais fácil quando usamos o que aprendemos sobre entropia. ◀

▶ EXEMPLO 3.11
Variação de Entropia para a Expansão de Argônio Comprimido Contido em um Cilindro

Considere um cilindro que contém 4 moles de argônio comprimido a 10 bar e 298 K. O cilindro está localizado em um laboratório grande mantido a 1 bar e 298 K. Ocorre um vazamento na válvula e o Ar escapa para a atmosfera até que a pressão e a temperatura se equilibram. Após um intervalo de tempo suficiente, o argônio no ambiente do laboratório alcança a fração molar de 0,01, que corresponde à sua ocorrência natural na atmosfera. Faça a melhor estimativa possível para a variação da entropia do universo. Admita que o argônio se comporta como um gás ideal. Você acha que esse processo de expansão pode ser considerado reversível?

SOLUÇÃO Um esquema do processo é mostrado na Figura E3.11A. Representamos o estado inicial como "estado 1" e o estado final como "estado 4". Somos tentados a resolver este problema como um sistema aberto, no qual a fronteira é definida pelas paredes do cilindro; entretanto, escolheremos um sistema contendo todo o gás no cilindro. Nosso problema é, então, reduzido àquele em que uma quantidade fixa de gás se expande em um sistema fechado, com algum gás se misturando com o ambiente. Nosso caminho de solução é mostrado na Figura E3.11B. Na etapa 1 expandimos o gás isotermicamente a 1 bar. Nosso cálculo para esta etapa será semelhante à abordagem utilizada no Exemplo 3.7.[6] Na etapa 2, o gás é dividido em duas partes: aquele que permanece no cilindro e aquele que está no ar e que constitui o ambiente do laboratório. A variação de entropia para esta etapa é zero. A etapa 3 envolve o cálculo da variação de entropia da mistura do Ar com os outros gases presentes na atmosfera (conforme calculamos no Exemplo 3.9). Admitiremos que o Ar se misture até que a sua composição no ar (aproximadamente 1%) seja alcançada e que nenhum ar se difunda para dentro do cilindro; ou seja, até que o cilindro contenha apenas Ar puro.

Etapa I: Do estado 1 para o estado 2

Para obter a variação de entropia do universo na etapa I, temos que determinar a variação de entropia do sistema, bem como a variação de entropia das vizinhanças. Como os

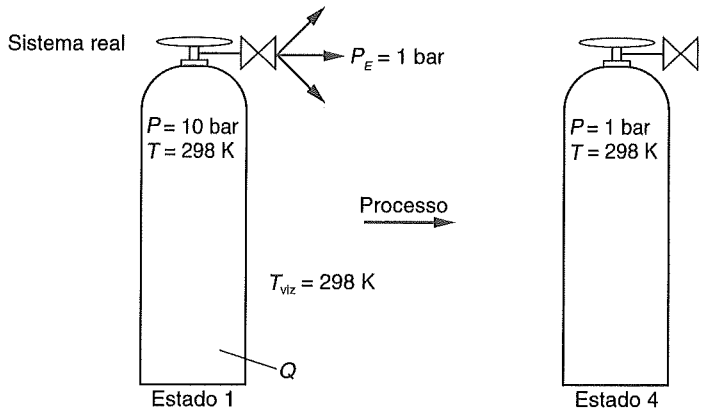


Figura E3.11A Sistema real de um gás que sofre uma expansão a partir de um cilindro.

[6]Alternativamente, a abordagem de sistema aberto para a etapa 1 será apresentada no final deste exemplo.

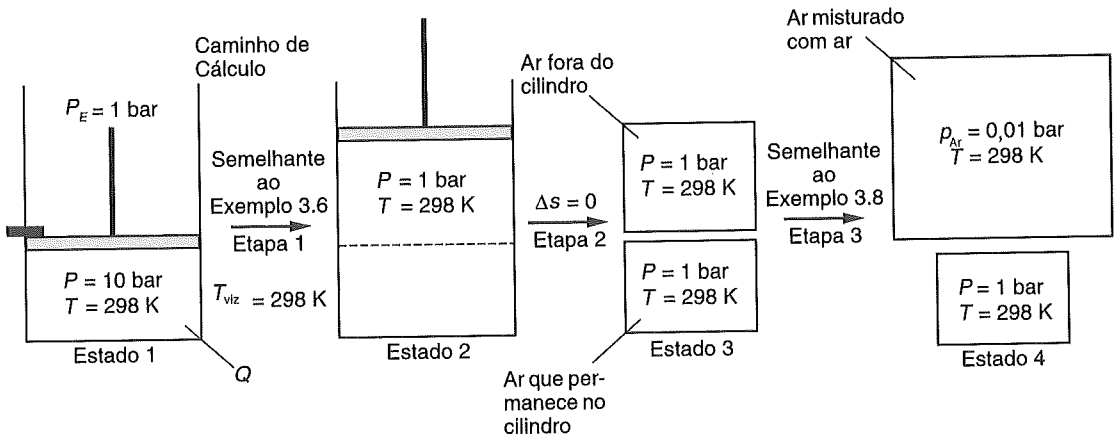


Figura E3.11B Caminho de cálculo para Δs do estado 1 até o estado 4.

estados inicial e final são conhecidos, a variação de entropia do sistema pode ser calculada a partir da Equação (3.63):

$$\Delta s_{sis} = c_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{0} - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Assim, o valor para a variação de entropia do sistema é dado por

$$\Delta s_{sis} = -R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\left(8{,}314\left[\frac{J}{mol\ K}\right]\right) \ln\left(\frac{1}{10}\right) = 17{,}1\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$$

Como o argônio realiza trabalho sobre as vizinhanças durante o processo de expansão, ele perderá energia. Para manter a temperatura constante em 298 K, uma quantidade igual de energia, em forma de calor, tem que ser transferida para o sistema. Para obter a variação de entropia das vizinhanças, precisamos saber a quantidade de calor transferida. O balanço de energia a partir da primeira lei dá

$$\Delta u = q - P_{ext}(v_2 - v_1) = q - P_2(v_2 - v_1) = 0$$

em que a variação de energia interna foi igualada a zero, uma vez que estamos considerando o Ar como um gás ideal a temperatura constante. Determinando q, obtemos a variação de entropia das vizinhanças do seguinte modo:

$$\Delta s_{viz} = \frac{q_{viz}}{T_{viz}} = -\frac{q}{T_2} = \frac{-P_2(v_2 - v_1)}{T_2} = -R\left[1 - \frac{P_2}{P_1}\right]$$
$$= -(8{,}314)(0{,}9) = -7{,}483\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$$

Assim, a variação de entropia do universo é então dada por

$$\Delta s^{I}_{univ} = \Delta s_{sis} + \Delta s_{viz} = 17{,}1 - 7{,}5 = 9{,}6\,[J/(mol\ K)]$$

ou, para o valor extensivo,

$$\Delta S^{I}_{univ} = n(\Delta s_{univ}) = 38{,}4\,[J/K] \qquad \text{(E3.11A)}$$

Etapa II: Do estado 2 para o estado 3

A variação de entropia para a etapa II é zero:

$$\Delta S^{II}_{univ} = 0$$

O número de moles que permanecem no cilindro pode ser determinado por meio da lei do gás ideal (com T e V constantes)

$$(n_{cil})_3 = (n_{cil})_1 \frac{P_3}{P_1} = 0{,}4\,[mol]$$

Etapa III: Do estado 3 para o estado 4

A variação de entropia do sistema do estado 3 para o estado 4 é calculada de forma semelhante àquela apresentada no Exemplo 3.9. A entropia de mistura do argônio fora do cilindro é dada por

$$\Delta S_{\text{sis}}^{\text{III}} = n_{\text{fora}}(s(a\ p_{\text{Ar}}, T) - s(\text{a}\ P, T)) = -n_{\text{fora}} R \left(\ln \frac{p_{\text{Ar}}}{P}\right)$$

Substituindo os valores numéricos, obtemos

$$\Delta S_{\text{sis}}^{\text{III}} = -(3{,}6)(8{,}314)(\ln(0{,}01)) = 137{,}8\,[\text{J/K}]$$

Admitindo que a composição do ar no ambiente não mude significativamente por conta da diluição devida à adição de argônio, a variação de entropia das vizinhanças é nula e[7]

$$\Delta S_{\text{univ}}^{\text{III}} = 137{,}8[\text{J/K}]$$

Somando as três etapas, que constituem o caminho de solução, encontramos:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{univ}}^{\text{I}} + \Delta S_{\text{univ}}^{\text{II}} + \Delta S_{\text{univ}}^{\text{III}} = 176{,}2\,[\text{J/K}]$$

O valor é maior que zero, conforme se esperaria para esse processo muito irreversível. Deve-se ressaltar que as soluções para esse tipo de problema são freqüentemente apresentadas admitindo-se reversibilidade para um vazamento "suficientemente lento". Entretanto, esta abordagem é errada. Não importa quanto o vazamento é lento, pois a força motriz para a expansão é finita (ao invés de diferencial), de modo que esse processo não é reversível. Isto seria tão absurdo quanto admitir reversibilidade no Exemplo 3.9 dizendo que a mistura dos gases nos dois compartimentos ocorreu através de um orifício muito pequeno e, portanto, muito lentamente.

[Etapa 1] alternativa: Análise de sistema aberto

Começamos com a equação de entropia de sistema aberto em estado não-estacionário, Equação (3.54), sem nenhum fluxo de entrada e nenhum fluxo de saída:

$$\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{univ}} = \left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{sis}} + \dot{n}_e s_e + \frac{\dot{Q}_{\text{viz}}}{T_{\text{viz}}} = \left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{sis}} + \dot{n}_e s_e - \frac{\dot{Q}}{T_{\text{viz}}} \qquad \text{(E3.11B)}$$

Se admitirmos que o estado de saída é uniforme, poderemos integrar a Equação (E3.11A) e obter

$$\Delta S_{\text{univ}} = n_2 s_2 - n_1 s_1 + s_e \int_0^t \dot{n}_e \mathrm{d}t - \frac{Q}{T_{\text{viz}}} \qquad \text{(E3.11C)}$$

Porém, como o estado de saída e o estado 2 são idênticos,

$$s_e = s_2 \qquad \text{(E3.11D)}$$

e por um balanço molar:

$$\int_0^t \dot{n}_e \mathrm{d}t = n_1 - n_2 \qquad \text{(E3.11E)}$$

Substituindo as Equações (E3.11D) e (E3.11E) na Equação (E3.11C), obtemos

$$\Delta S_{\text{univ}} = n_1(s_2 - s_1) - \frac{Q}{T_{\text{viz}}} \qquad \text{(E3.11F)}$$

[7]Alternativamente, este problema pode ser resolvido misturando-se o argônio com uma quantidade infinita de ar, o que conduz ao mesmo resultado.

A diferença de entropia entre os estados 1 e 2 pode ser obtida através da Equação (3.63):

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0 - \left(8{,}314\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]\right) \ln\left(\frac{1}{10}\right)$$
$$= 17{,}1\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right] \qquad \text{(E3.11G)}$$

Temos, agora, que calcular a quantidade de calor Q transferida através de um balanço de energia. A integração da Equação (2.47) fornece

$$n_2 u_2 - n_1 u_1 = -\left[\int_0^t \dot{n}_e dt\right] h_e + Q = -\left[\int_0^t \dot{n}_e dt\right] (u_e + P_e v_e) + Q \qquad \text{(E3.11H)}$$

Aplicando a Equação (E3.11E) e resolvendo a Equação (E3.11H) para Q, temos

$$Q = \left[\int_0^t \dot{n}_e dt\right] P v_e = (n_1 - n_2) P_e v_e = n_1 \left(1 - \frac{n_2}{n_1}\right) P_e v_e = n_1 \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right) R T_2$$

Portanto,

$$\frac{Q}{T_{viz}} = n_1 R\left[1 - \frac{P_2}{P_1}\right] = 4(8{,}314)(0{,}9) = 29{,}93\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right] \qquad \text{(E3.11I)}$$

Substituindo os resultados das Equações (E3.11G) e (E3.11I) na Equação (E3.11F), obtemos

$$\Delta S_{univ} = 4(17{,}1) - 29{,}9 = 38{,}5\,[\text{J/K}] \qquad \text{(E3.11J)}$$

Os resultados para as análises de sistema fechado e sistema aberto, Equações (E3.11A) e (E3.11J), são idênticos, se levarmos em conta o erro de arredondamento. ◀

▶ 3.8 O BALANÇO DE ENERGIA MECÂNICA E A EQUAÇÃO DE BERNOULLI

Vamos agora considerar um caso especial — os processos de fluxo que estão em **estado estacionário** e são **reversíveis**, com um fluxo de entrada e um fluxo de saída. Pretende-se propor uma expressão adequada para avaliar o trabalho envolvido nesses processos. O balanço de energia através da primeira lei, na forma diferencial, é dado por

$$0 = -\dot{n}[d(h + e_K + e_P)] + \delta\dot{Q}_{sis} + \delta\dot{W}_s \qquad (3.66)$$

A segunda lei é

$$\dot{n} ds + \frac{\delta\dot{Q}_{viz}}{T} = 0 \qquad (3.67)$$

Porém, como

$$\delta\dot{Q}_{viz} = -\delta\dot{Q}_{sis} \qquad (3.68)$$

A Equação (3.67) pode ser substituída em (3.66), fornecendo

$$0 = -\dot{n}[d(h + e_K + e_P)] + \dot{n} T ds + \delta\dot{W}_s \qquad (3.69)$$

Rearranjando a Equação (3.69) para obter o trabalho:

$$\frac{\delta\dot{W}_s}{\dot{n}} = [dh - T ds + de_K + de_P] \qquad (3.70)$$

A Equação (3.70) pode ser simplificada ainda mais. Para um processo reversível, podemos escrever que

$$du = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T ds - P dv \qquad (3.71)$$

Adicionando-se d(Pv) aos dois lados da Equação (3.71), obtém-se

$$dh = d(u + Pv) = Tds + vdP \tag{3.72}$$

Resolvendo a Equação (3.72) para ($dh - Tds$) e substituindo na Equação (3.70) temos:

$$\frac{\delta \dot{W}_s}{\dot{n}} = [vdp + de_K + de_P] \tag{3.73}$$

A Equação (3.73) é chamada de balanço diferencial de energia mecânica. É uma expressão útil, uma vez que o trabalho é escrito em termos das variáveis mensuráveis P e v, bem como das energias potencial e cinética macroscópicas. Ela é aplicável aos processos em estado estacionário, reversíveis, com um fluxo de entrada e um fluxo de saída. A integração da Equação (3.73) fornece

$$\begin{aligned} \dot{W}_s/\dot{n} &= \int_1^2 v dP + (e_{K_2} - e_{K_1}) + (e_{P_2} - e_{P_1}) \\ &= \int_1^2 v dP + MM\left[(\vec{V}_2^2 - \vec{V}_1^2)/2\right] + MMg(z_2 - z_1) \end{aligned} \tag{3.74}$$

sendo MM a massa molecular. Existem dois casos freqüentes nos quais a Equação (3.74) pode ser aplicada

Caso 1: Nenhum Trabalho (Bocais, Difusores)

$$0 = \int_1^2 v dP + MM\left(\frac{\vec{V}_2^2 - \vec{V}_1^2}{2}\right) + MMg(z_2 - z_1) \tag{3.75}$$

A Equação (3.75) é a célebre equação de Bernoulli.

Caso 2: Nenhuma e_K, e_P (Turbinas, Bombas)

$$\frac{\dot{W}_s}{\dot{n}} = \int_1^2 v dP \tag{3.76}$$

▶ EXEMPLO 3.12
Potência Gerada por uma Turbina

Um gás ideal entra em uma turbina com uma vazão de 250 mol/s a uma pressão de 125 bar e um volume específico de 500 cm³/mol. O gás sai a 8 bar. O processo opera em estado estacionário. Admita que o processo é reversível e politrópico com

$$Pv^{1,5} = \text{const}$$

Determine a potência gerada pela turbina.

SOLUÇÃO Como esse processo está em estado estacionário e é reversível, podemos usar a Equação (3.76):

$$\frac{\dot{W}_s}{\dot{n}} = \int_{P_1}^{P_2} v dP \tag{E3.12A}$$

Considerando que v e P variam durante o processo, temos que escrever v em termos de P para fazer a integral na Equação (E3.12A). Este processo politrópico é descrito por

$$Pv^{1,5} = \text{const} = P_1 v_1^{1,5}$$

em que a constante foi escrita em termos do estado 1, uma vez que v e P são conhecidos. Resolvendo para v temos

$$v = \left(\frac{P_1 v_1^{1,5}}{P}\right)^{2/3} \tag{E3.12B}$$

Substituindo a Equação (E3.12B) em (E3.12A) e integrando, temos

$$\frac{\dot{W}_s}{\dot{n}} = (P_1)^{0,6667} v_1 \int_{P_1}^{P_2} P^{-(2/3)} dP = 3(P_1)^{0,6667} v_1 \left[P^{0,3333}\right]_{P_1}^{P_2}$$

Substituindo os valores numéricos, obtemos

$$\frac{\dot{W}s}{\dot{n}} = 3\left(1,25 \times 10^7 [\text{Pa}]\right)^{0,6667} \left(5 \times 10^{-4} [\text{m}^3/\text{mol}]\right) \left(\sqrt[3]{8 \times 10^5 [\text{Pa}]} - \sqrt[3]{1,25 \times 10^7 [\text{Pa}]}\right)$$
$$= -11.250\,[\text{J/mol}]$$

Finalmente, resolvendo para a potência, obtemos

$$\dot{W}_s = (250\,[\text{mol/s}])\,(-11.250\,[\text{J/mol}]) = -2,8\,[\text{MW}]$$

O sinal é negativo, uma vez que a turbina fornece trabalho útil. Observe, para comparação, que uma usina térmica a carvão gera da ordem de 1000 MW. ◀

▶ **EXEMPLO 3.13**
Correção para Eficiência em uma Turbina Real

Em uma expansão real através da turbina do Exemplo 3.12, −2,1 [MW] de potência são obtidos. Qual é a eficiência isentrópica, η_{turbina}, para o processo? A eficiência isentrópica é dada por

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{(\dot{W}_s)_{\text{real}}}{(\dot{W}_s)_{\text{rev}}}$$

sendo que $(\dot{W}_s)_{\text{real}}$ representa a potência obtida no processo reversível a partir do mesmo estado de entrada e pressão de saída, e $(\dot{W}_s)_{\text{real}}$ é a potência do processo real.

SOLUÇÃO Lidamos com muitas definições diferentes de eficiência, dependendo do contexto. **Eficiências isentrópicas** comparam o desempenho real de um processo com o desempenho que se obteria caso ele operasse reversivelmente; ou seja, o processo em questão é comparado ao melhor que ele poderia fazer. Para uma turbina, o mesmo estado de entrada e a mesma pressão de saída são usadas no cálculo. A Figura E3.13 mostra o processo real (linha contínua) e o ideal, processo reversível (linha pontilhada), em um diagrama *Ts*. Ambos começam no mesmo estado e terminam à mesma pressão. A temperatura final do processo real é mais alta que a do processo reversível, uma vez que menos energia é removida em forma de trabalho.

A eficiência isentrópica é calculada como sendo

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{-2,1[\text{MW}]}{-2,8[\text{MW}]} = 0,75$$

Obtém-se uma eficiência isentrópica de 75%.

É possível empregar uma abordagem semelhante para se determinar a eficiência isentrópica de outros processos unitários, como bombas ou bocais. A eficiência isentrópica de uma bomba compara o traba-

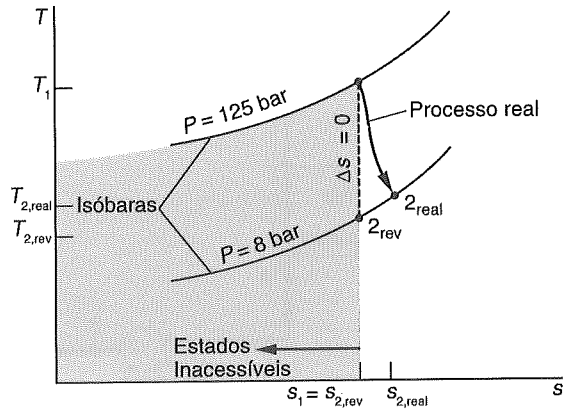


Figura E3.13 Diagrama *Ts* ilustrando os estados entre os quais a eficiência isentrópica é calculada. O processo real é mostrado pela linha contínua, entre os estados 1 e 2_{real}, enquanto o ideal, o processo reversível, é mostrado pela linha pontilhada entre os estados 1 e 2_{rev}.

lho mínimo necessário, a partir do mesmo estado de entrada e uma saída à mesma pressão, com o trabalho real:

$$\eta_{\text{bomba}} = \frac{(\dot{W}_s)_{\text{rev}}}{(\dot{W}_s)_{\text{real}}}$$

Você pode traçar uma figura análoga à Figura E3.13 para uma bomba? A eficiência isentrópica de um bocal compara a energia cinética de saída real com a obtida para o fluido em um processo reversível. Valores entre 70% e 90% são típicos para turbinas e bombas, enquanto para bocais obtêm-se normalmente 95% ou mais. ◀

▶ 3.9 CICLOS DE POTÊNCIA E DE REFRIGERAÇÃO DE COMPRESSÃO DE VAPOR

Nesta seção, examinaremos os elementos básicos dos sistemas de potência e refrigeração industriais comuns. Esses sistemas empregam um ciclo termodinâmico no qual um fluido de trabalho é alternadamente vaporizado e condensado quando flui, à medida que é submetido a um conjunto de quatro processos. Lembre-se, da Seção 2.9, de que, depois de completar um ciclo, o fluido de trabalho retorna ao mesmo estado em que estava inicialmente, de modo que o ciclo pode ser repetido. Utilizaremos os princípios da conservação de energia e da entropia para analisar o desempenho de ciclos de potência e de refrigeração. Inicialmente examinaremos o ciclo de Rankine, que é usado para converter uma fonte de combustível em potência elétrica. Em seguida, examinaremos um ciclo de compressão de vapor operado ao "contrário", para retirar calor de um reservatório frio e produzir refrigeração.

O Ciclo de Rankine

Digamos que desejamos converter fontes de combustível fóssil, de combustível nuclear ou de energia solar em potência elétrica líquida. Para realizar esta tarefa, podemos usar um ciclo de Rankine. O ciclo de Rankine é um sistema idealizado de potência a vapor que contém os principais componentes encontrados em usinas térmicas a vapor mais elaboradas encontradas na prática. Embora a energia hidrelétrica e o vento sejam possíveis fontes alternativas, a usina térmica a vapor é atualmente a principal forma de produção de potência elétrica.

Um esquema do ciclo de Rankine é mostrado na Figura 3.7. O lado esquerdo mostra as quatro unidades de processamento em ordem: uma turbina, um condensador, um compressor e uma caldeira. Os estados 1, 2, 3 e 4 estão assinalados no lado esquerdo e estão identificados no diagrama *Ts* representado do lado direito da Figura 3.7. Cada um dos quatro processos individuais opera como um sistema aberto em estado estacionário, como aqueles analisados na Seção 2.8. Além disso, admite-se que esses processos são reversíveis; conseqüentemente, a eficiência calculada será a melhor possível para um determinado projeto. O fluido de trabalho

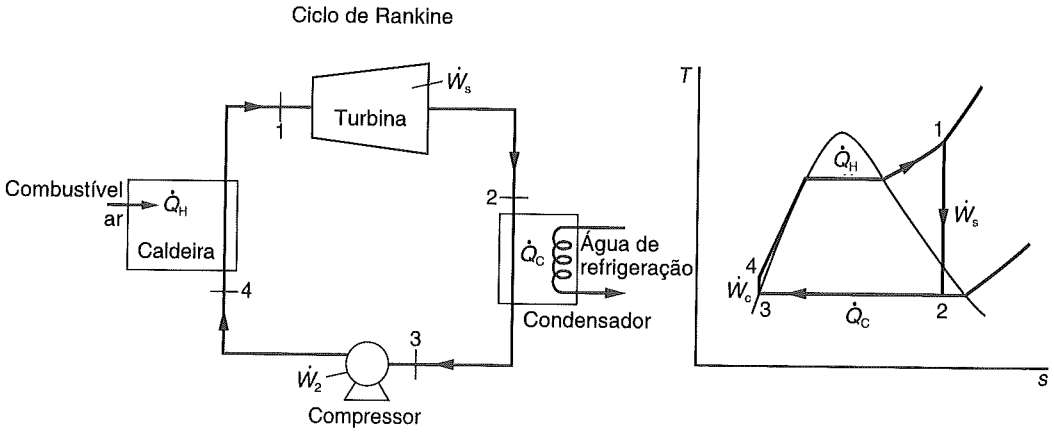


Figura 3.7 O ciclo de Rankine ideal usado para converter combustível em potência elétrica. Os quatro processos unitários estão esboçados à esquerda, enquanto o caminho em um diagrama *Ts* é mostrado à direita. O fluido de trabalho normalmente é água.

que escoa, nesses processos, geralmente é a água. Formularemos nossa análise em base mássica, visando à utilização de tabelas de vapor para os dados termodinâmicos. A potência elétrica é gerada pela turbina, enquanto que a energia proveniente da queima do combustível é convertida em calor na caldeira, que, por sua vez, alimenta a turbina com vapor superaquecido. Posteriormente, é necessária transferência de energia entre as vizinhanças e o sistema para devolver o sistema ao seu estado inicial e completar o ciclo. Esta transferência de energia ocorre através da liberação de calor no condensador e em forma de trabalho introduzido no compressor. Uma análise mais detalhada dos quatro processos no ciclo de Rankine é vista a seguir.

Partimos do estado 1 no diagrama na Figura 3.7, na qual o fluido de trabalho entra na turbina como vapor superaquecido. Quando passa pela turbina, o vapor se expande e esfria enquanto produz trabalho. O vapor sai da turbina no estado 2. A taxa de trabalho produzido pode ser determinada aplicando-se a primeira lei [Equação (2.94)]. Admitindo-se que as energias cinética e potencial macroscópicas e a transferência de calor sejam desprezíveis, a potência produzida pela turbina será dada por:

$$\dot{W}_s = \dot{m}(\hat{h}_2 - \hat{h}_1) \tag{3.77}$$

sendo $\dot{m}$ a vazão do fluido de trabalho. Visto que o processo é reversível e a transferência de calor é desprezível, a entropia permanece constante, conforme representa a linha vertical no diagrama *Ts*:

$$\hat{s}_1 = \hat{s}_2 \tag{3.78}$$

Como o vapor que entra está em forma de vapor superaquecido, ele não condensa significativamente na turbina. Se o vapor estiver saturado ao entrar na turbina, uma fração significativa de líquido é formada à medida que a temperatura cai isentropicamente. A linha pontilhada no diagrama *Ts* ilustra este caso. Esta opção é impraticável, pois muito líquido causa erosão e desgaste das pás da turbina.

Posteriormente o vapor entra em um condensador; ele sai no estado 3 como água líquida saturada. A mudança de fase ocorre a pressão constante e necessita que energia, em forma de calor, seja removida do fluxo que escoa. Logo, é necessário um reservatório de temperatura baixa. Um balanço de energia através da primeira lei aplicada ao redor do condensador fornece

$$\dot{Q}_C = \dot{m}(\hat{h}_3 - \hat{h}_2) \tag{3.79}$$

Em seguida, deseja-se elevar a pressão do líquido, o que é realizado usando um compressor. Água em alta pressão sai do compressor no estado 4. O trabalho exigido para comprimir o líquido é dado por

$$\dot{W}_c = \dot{m}(\hat{h}_4 - \hat{h}_3) = \dot{m}\hat{v}_l(P_4 - P_3) \tag{3.80}$$

sendo que a Equação (3.76) foi integrada admitindo-se que $\hat{v}_1$ é constante. Como o volume molar do líquido é significativamente menor que o do vapor, o trabalho requerido pelo compressor é muito menor do que aquele produzido pela turbina. Geralmente, uma certa fração da potência produzida pela turbina é usada para comprimir o líquido, e a potência restante é a potência líquida obtida pelo ciclo. O líquido que entra no compressor é saturado, por questões operacionais, uma vez que a maioria dos compressores não pode trabalhar com uma mistura bifásica. Finalmente, o líquido a alta pressão é devolvido a um estado de vapor superaquecido na caldeira. É nessa etapa que a energia liberada pela combustão do combustível é transferida ao fluido de trabalho. O combustível fornece o reservatório de temperatura alta para a caldeira. A caldeira aquece isobaricamente o líquido até a saturação, vaporiza-o e então superaquece o vapor. A taxa de transferência de calor na caldeira é dada por

$$\dot{Q}_H = \dot{m}(\hat{h}_1 - \hat{h}_4) \tag{3.81}$$

O vapor sai da caldeira no estado 1 e o ciclo é repetido.

Definiu-se a eficiência do ciclo como a razão entre o trabalho líquido obtido e o calor absorvido da caldeira:

$$\eta_{\text{Rankine}} = \frac{|\dot{W}_s| - \dot{W}_c}{\dot{Q}_H} = \frac{\left|(\hat{h}_2 - \hat{h}_1)\right| - (\hat{h}_4 - \hat{h}_3)}{(\hat{h}_1 - \hat{h}_4)} \tag{3.82}$$

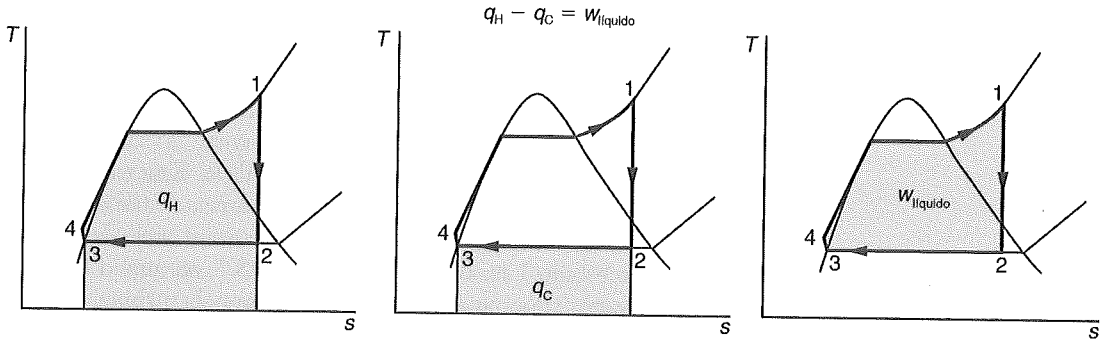


Figura 3.8 Representação gráfica do calor absorvido na caldeira, q_H, do calor rejeitado no condensador, q_C, e do trabalho líquido, $W_{líquido}$, em um ciclo de Rankine ideal.

Nesta definição, admite-se que o calor absorvido seja proporcional à quantidade de combustível consumido. O diagrama *Ts* fornece uma representação gráfica que auxilia na interpretação do ciclo de Rankine. A partir da definição de entropia,

$$q_{rev} = \int T ds \tag{3.83}$$

Como estamos admitindo reversibilidade para o ciclo, o calor absorvido pela água na caldeira, q_H, e o calor rejeitado no condensador, q_C, são iguais à respectiva área sob a curva *Ts*. Estas representações gráficas estão ilustradas nos dois primeiros diagramas da Figura 3.8. O trabalho líquido produzido pelo ciclo é dado pela diferença entre estas duas quantidades:

$$q_H - |q_C| = |w_s| - w_c = w_{líquido} \tag{3.84}$$

Assim, o trabalho líquido é igual à área sombreada no terceiro diagrama. Se pudermos tornar esta área maior em relação a q_H, aumentaremos a eficiência. Você é capaz de pensar em maneiras de fazer isto?

▶ EXEMPLO 3.14
Cálculo da Potência e da Eficiência de um Ciclo de Potência de Rankine

Em uma usina térmica, vapor entra na turbina a 600°C e 10 MPa e é condensado a uma pressão de 100 kPa. Admita que a usina pode ser tratada como um ciclo de Rankine ideal. Determine a potência produzida por kg de vapor e a eficiência do ciclo. Compare a eficiência desse ciclo com a de um ciclo de Carnot entre essas duas temperaturas.

SOLUÇÃO A Figura 3.7 pode ser utilizada para identificar os estados da água quando esta passa pelo ciclo. É útil recorrer a esta figura quando estamos resolvendo o problema. Examinando a Equação (3.82), nota-se que é preciso determinar as entalpias nos quatro estados para calcular a eficiência do ciclo. Vapor entra na turbina a 600°C e 10 MPa. A partir das tabelas de vapor (Apêndice B), obtém-se

$$\hat{h}_1 = 3625{,}3\,[\text{kJ/kg}]$$

e

$$\hat{s}_1 = 6{,}9028\,[\text{kJ/(kg K)}] = \hat{s}_2$$

A Equação (3.78) foi usada para relacionar a entropia no estado 1 com a do estado 2. O valor da pressão no estado 2 também é conhecido, $P_2 = 100$ kPa. Assim, o estado 2 está completamente definido e podemos determinar sua entalpia a partir das tabelas de vapor. Como ele existe em forma de uma mistura líquido–vapor, é preciso determinar a qualidade do vapor, x, do seguinte modo:

$$\hat{s}_2 = 6{,}9028[\text{kJ/(kg K)}] = (1-x)\hat{s}_l + x\hat{s}_v = (1-x)(1{,}3025\,[\text{kJ/kg K}]) + x(7{,}3593\,[\text{kJ/kg K}])$$

Resolvendo para x, obtém-se

$$x = 0{,}925$$

Portanto, a entalpia do estado 2 é dada por

$$\hat{h}_2 = (1-x)\hat{h}_l + x\hat{h}_v = (0{,}075)(417{,}44\,[\text{kJ/kg}]) + 0{,}925(2675{,}5\,[\text{kJ/kg}]) = 2505{,}3\,[\text{kJ/kg}]$$

A potência gerada pela turbina é determinada pela diferença de entalpia entre o estado 2 e o estado 1:

$$\hat{w}_s = \hat{h}_2 - \hat{h}_1 = 2505{,}3 - 3625{,}3 = -1120{,}0\,[\text{kJ/kg}]$$

A entalpia do estado 3 é a do líquido saturado a 100 kPa:

$$\hat{h}_3 = \hat{h}_l = 417{,}44\,[\text{kJ/kg}]$$

A entalpia do estado 4 pode ser determinada a partir da Equação (3.80):

$$\hat{h}_4 = \hat{h}_3 + \hat{v}_l(P_4 - P_3) = 427{,}34\,[\text{kJ/kg}]$$

Observe que, uma vez que estamos aumentando a pressão da água no estado líquido, o trabalho necessário é somente 9,9 kJ/kg. Este valor é significativamente menor que o trabalho produzido pela expansão de vapor através da turbina (1120 kJ/kg). O trabalho líquido é dado por

$$\boxed{\hat{w}_{\text{líquido}} = \hat{w}_s + \hat{w}_c = -1120{,}0 + 9{,}9 = -1110{,}1\,[\text{kJ/kg}]}$$

O cálculo da eficiência a partir da Equação (3.82) fornece:

$$\boxed{\eta_{\text{Rankine}} = \left(|\dot{W}_s| - \dot{W}_c\right)/\dot{Q}_{\text{H}} = \left[\left|\left(\hat{h}_2 - \hat{h}_1\right)\right| - \left(\hat{h}_4 - \hat{h}_3\right)\right]/\left(\hat{h}_1 - \hat{h}_4\right) = 0{,}347}$$

A eficiência de 34,7% é a melhor situação possível para este ciclo, uma vez que os processos foram considerados reversíveis. Em condições reais de operação, esse valor não seria alcançado!

A eficiência de Carnot é determinada através da Equação (3.32):

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{C}}}{T_{\text{H}}} = 1 - \frac{373}{873} = 0{,}573$$

A eficiência de Rankine é menor que a eficiência de Carnot. Isto pode ser visto se compararmos graficamente o trabalho líquido, como fizemos na Figura 3.8. A área representando o trabalho líquido durante cada ciclo é mostrada na Figura E3.14. Lembre-se de que o vapor que entra na turbina do ciclo de Rankine é superaquecido para eliminar o desgaste e a corrosão nas pás da turbina. Ao modificar o ciclo dessa forma, "desperdiçamos" uma porção significativa do retângulo que representa o ciclo de Carnot. ◀

▶ EXEMPLO 3.15
Modificação da Análise de Rankine para Etapas Não-Isentrópicas

Refaça a análise do ciclo de Rankine do Exemplo 3.14, mas inclua eficiências isentrópicas de 85% na bomba e na turbina. Determine a potência líquida e a eficiência global do ciclo de potência.

SOLUÇÃO Lembre-se da discussão de eficiências isentrópicas feita no Exemplo 3.13. A eficiência isentrópica da turbina é dada por:

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{(\dot{W}_s)_{\text{real}}}{(\dot{W}_s)_{\text{rev}}} = \frac{(\hat{w}_s)_{\text{real}}}{(\hat{w}_s)_{\text{rev}}}$$

O trabalho reversível foi determinado no Exemplo 3.14. O cálculo do trabalho real fornece

$$(\hat{w}_s)_{\text{real}} = \eta_{\text{turbina}}(\hat{w}_s)_{\text{rev}} = 0{,}85(-1120{,}0) = -952{,}0\,[\text{kJ/kg}]$$

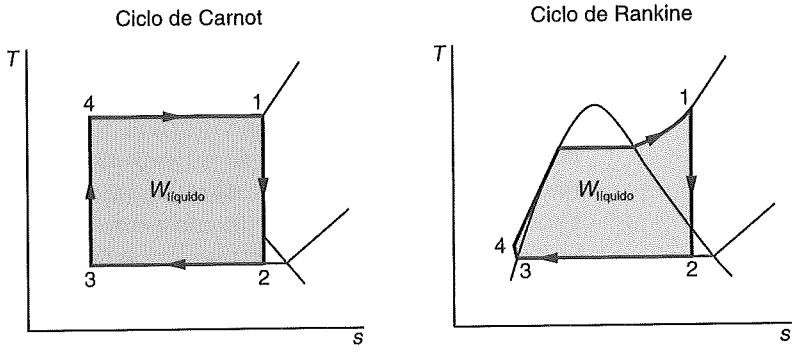


Figura E3.14 Representação gráfica do trabalho líquido no ciclo de Carnot e no ciclo de Rankine.

Como se esperava, o trabalho obtido das turbinas no processo irreversível, real, é menor do que aquele obtido no processo reversível. A aplicação do balanço de energia ao redor da turbina fornece o seguinte valor para a entalpia no estado 2:

$$(\hat{h}_2)_{\text{real}} = (\hat{w}_s)_{\text{real}} + \hat{h}_1 = -952{,}0 + 3625{,}3 = 2673{,}3\,[\text{kJ/kg}]$$

Este valor é maior do que aquele encontrado no Exemplo 3.14, o que indica que, no processo real, a temperatura do fluido que entra no condensador é mais alta do que seria no caso reversível. O estado 3 permanece o mesmo:

$$\hat{h}_3 = \hat{h}_1 = 417{,}44\,[\text{kJ/kg}]$$

Visto que o trabalho reversível representa o melhor que podemos fazer, o trabalho real necessário no compressor tem que ser maior que o valor reversível. Conseqüentemente, a eficiência isentrópica no compressor é dada por

$$(\hat{w}_c)_{\text{real}} = \frac{(\hat{w}_c)_{\text{rev}}}{\eta_{\text{compressor}}} = \frac{9{,}9}{0{,}85} = 11{,}6\,[\text{kJ/kg}]$$

O cálculo da entalpia na saída do compressor fornece

$$(\hat{h}_4)_{\text{real}} = (\hat{w}_c)_{\text{real}} + \hat{h}_3 = 11{,}6 + 417{,}44 = 429{,}1\,[\text{kJ/kg}]$$

O trabalho líquido pode ser determinado somando-se o trabalho real gerado na turbina ao trabalho que é consumido no compressor:

$$\hat{w}_{\text{líquido}} = \hat{w}_s + \hat{w}_c = -952{,}0 + 11{,}6 = -940{,}4\,[\text{kJ/kg}]$$

Analogamente, a eficiência real tem que ser calculada a partir destes valores:

$$\eta_{\text{Rankine}} = (|\dot{W}_s| - \dot{W}_c)/\dot{Q}_{\text{H}} = \left[\left|(\hat{h}_2 - \hat{h}_1)\right| - (\hat{h}_4 - \hat{h}_3)\right] / (\hat{h}_1 - \hat{h}_4) = 0{,}294$$

A introdução de irreversibilidades na turbina e na bomba reduziu a eficiência de 34,7% para 29,4%. ◀

O Ciclo de Refrigeração de Compressão de Vapor

Sistemas de refrigeração são importantes, tanto para uso industrial quanto doméstico, quando temperaturas mais baixas que a temperatura ambiente são necessárias. Dos vários tipos de sistemas de refrigeração, o mais amplamente usado é o ciclo de refrigeração de compressão de vapor. É essencialmente um ciclo de Rankine que opera ao "contrário", de modo que calor é absorvido de um reservatório frio e rejeitado para um reservatório quente. Devido às restrições impostas pela segunda lei, esse processo só pode ser realizado com um consumo concomitante de potência.

Um esquema do ciclo ideal de compressão de vapor é mostrado na Figura 3.9. O lado esquerdo mostra que as quatro unidades de processo em ordem: um evaporador, um compressor, um condensador e uma válvula. Cada um dos quatro processos individuais opera como um sistema aberto em estado estacionário. Os estados 1, 2, 3 e 4 estão assinalados. O lado direito identifica cada um desses estados em um diagrama *Ts*. Ao contrário do ciclo de Rankine, o trabalho requerido para refrigeração não é representado pela área incluída no diagrama *Ts* porque a expansão pela válvula é irreversível.

O fluido de trabalho é chamado de *refrigerante*. Ao escolher um refrigerante, temos que perceber que os processos de evaporação e de condensação contêm transformações de fase. Assim, em cada um desses processos, T e P não são independentes. A especificação da temperatura em que esses processos ocorrem, restringe a pressão para uma determinada escolha de refrigerante. Por exemplo, a temperatura do evaporador é determinada pela temperatura, T_C, exigida pelo sistema de refrigeração. Para um determinado fluido de trabalho, ao fixarmos T_C também estamos fixando a P do evaporador. Geralmente queremos uma substância que ferva a temperaturas mais baixas que a água. Em condições ideais, escolhe-se uma espécie que forneça a temperatura de refrigeração desejada a uma pressão ligeiramente superior à pressão atmosférica. Desse modo há uma pressão positiva contra o ambiente. Escolhas comuns são CCl_2F_2 (refrigerante 12), CCl_3F (refrigerante 11), CH_2FCF_3 (refrigerante 134a) e NH_3. As duas primeiras espécies, os clorofluorcarbonos, são muito estáveis se libera-

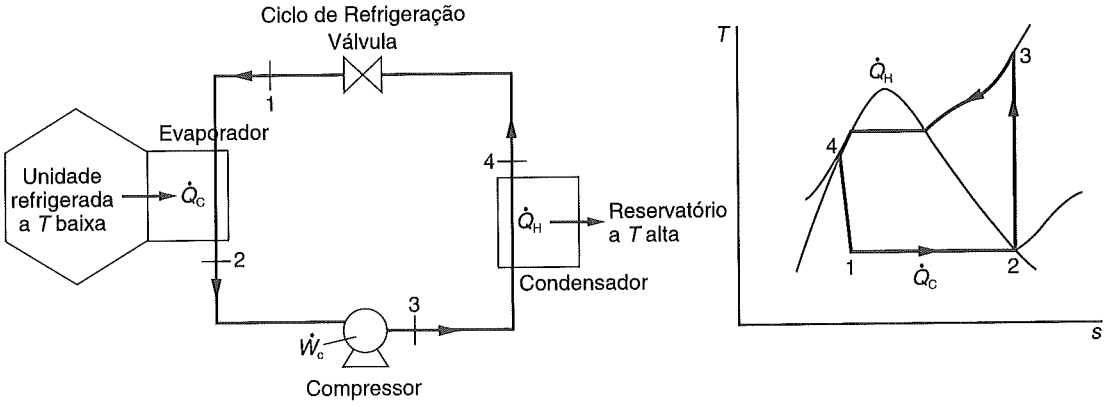


Figura 3.9 O ciclo de refrigeração de compressão de vapor ideal. Os quatro processos unitários estão esboçados à esquerda, enquanto o caminho em um diagrama *Ts* é mostrado à direita.

das no ambiente. A maioria delas está fora de uso porque provocam diminuição da camada de ozônio e também contribuem para o efeito estufa, que conduz ao aquecimento global.

Uma análise dos quatro processos no ciclo de refrigeração de compressão de vapor é vista a seguir. Parte-se do estado 1 no diagrama na Figura 3.9, em que o fluido de trabalho entra no evaporador. No evaporador, o calor é transferido da unidade refrigerada para o fluido de trabalho. Isto ocorre à temperatura T_C. O fluido de trabalho absorve $\dot{Q}_C$ durante a mudança de fase. Ele emerge no estado 2, em forma de vapor. O calor transferido é dado por

$$\dot{Q}_C = \dot{n}(h_2 - h_1) \tag{3.85}$$

sendo $\dot{n}$ a vazão molar do refrigerante.

Temos, então, que comprimir o refrigerante até uma pressão suficientemente alta para que ele se condense à temperatura do reservatório quente, T_H. A escolha do refrigerante determina a pressão de saída requerida do compressor. Visto que estamos executando a compressão na fase vapor, em que os volumes molares são grandes, uma quantidade significativa de trabalho é necessária. Quanto mais alta a pressão, mais trabalho é requerido para um determinado efeito de refrigeração. A potência de compressão é dada por

$$\dot{W}_c = \dot{n}(h_3 - h_2) \tag{3.86}$$

Se a compressão for considerada reversível,

$$s_3 = s_2 \tag{3.87}$$

O vapor a alta pressão é então condensado a T_H, rejeitando calor $\dot{Q}_H$ para o reservatório quente.

$$\dot{Q}_H = \dot{n}(h_4 - h_3) \tag{3.88}$$

O líquido a alta pressão é expandido em uma válvula, retornando ao estado 1, de modo que o ciclo possa ser repetido. É usada uma válvula, em vez da turbina que foi empregada no ciclo de Rankine. A quantidade de trabalho que seria produzida por uma turbina é pequena, e por isso substituímos a turbina por uma válvula para reduzir a complexidade. Esta etapa é representada por um processo de estrangulamento, no qual

$$h_4 = h_1 \tag{3.89}$$

Como a pressão diminui quando o refrigerante passa pela válvula, sua entropia aumenta, como mostra a Figura 3.9. Você pode localizar o evaporador e o condensador no refrigerador que você tem na sua casa?

O coeficiente de performance, COP, de um ciclo de refrigeração mede seu desempenho. Esse coeficiente é definido como a razão entre o calor absorvido do reservatório frio (o efeito de refrigeração) e o trabalho requerido:

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_c} = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_2} \tag{3.90}$$

Em sistemas reais de refrigeração, é necessária uma diferença de temperatura finita para se obterem taxas satisfatórias de transferência de calor no evaporador e no condensador. Assim, o evaporador tem que operar a uma temperatura *mais baixa* que a temperatura de refrigeração desejada, enquanto o condensador tem que operar a uma temperatura mais alta que o reservatório de calor ambiente. Desse modo, mais trabalho é exigido para se obter um determinado efeito de refrigeração. Além disso, devem ser consideradas as irreversibilidades no compressor, acrescentando-se também o trabalho de carga exigido, diminuindo o COP. Os COPs de sistemas de refrigeração reais bem projetados geralmente se situam entre 2 e 5.

▶ EXEMPLO 3.16
Estimativa do COP de um Ciclo de Refrigeração de Compressão de Vapor

Deseja-se produzir 10 kW de refrigeração a partir de um ciclo de refrigeração de compressão de vapor. O fluido de trabalho é o refrigerante 134a. O ciclo opera entre 120 kPa e 900 kPa. Admitindo um ciclo ideal, determine o COP e a vazão mássica de refrigerante necessária. Propriedades do refrigerante 134a podem ser encontradas em http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/. Dados podem ser vistos em uma tabela HTML.

SOLUÇÃO Um esboço do processo em um diagrama *TS* é mostrado na Figura E3.16.

Os dados mostrados a seguir para o refrigerante 134a saturado são obtidos no site do NIST (veja citação na pág. 24):

P [MPa]	T [K]	h_l [kJ/mol]	h_v [kJ/mol]	s_l [J/(mol K)]	s_v [J/(mol K)]
0,12	250,84	17,412	39,295 = h_2	90,649	177,89 = s_2
0,90	308,68	24,486 = h_4	42,591	119,32 = s_4	174,74

Para obter a quantidade de calor retirada do reservatório frio, podemos combinar as Equações (3.85) e (3.89):

$$q_C = (h_2 - h_1) = (h_2 - h_4) = 39{,}295 - 25{,}486 = 13{,}809\,[\text{kJ/mol}]$$

Para determinar o estado na saída do compressor, usamos a Equação (3.87):

$$s_3 = s_2$$

A uma pressão de 0,90 MPa, a partir do *site* do NIST, obtemos as entropias para o estado 3 a:

P [MPa]	T [K]	h_v [kJ/mol]	s_v [J/(mol K)]
0,90	317,62	43,578	177,89

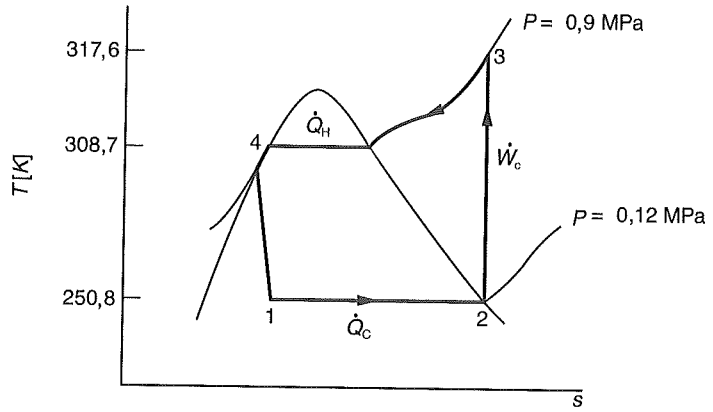


Figura E3.16 Diagrama *TS* do ciclo de refrigeração ideal de compressão de vapor do Exemplo 3.15.

O trabalho requerido pelo compressor é

$$w_c = (h_3 - h_2) = 43{,}578 - 39{,}295 = 4{,}283\,[\text{kJ/mol}]$$

Resolvendo para o coeficiente de performance, temos

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_c} = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_2} = 3{,}22$$

Para obter os 10 kW de refrigeração desejados, necessitamos de

$$\dot{n} = \frac{\dot{Q}_C}{q_C} = \frac{10\,[\text{kW}]}{13{,}809\,[\text{kJ/mol}]} = 0{,}73\,[\text{mol/s}]$$

A temperatura do evaporador está em torno de 250 K, ou seja, abaixo do ponto de congelamento da água. Por outro lado, o condensador opera entre 308 K e 317 K. Esta temperatura é suficientemente quente para rejeitar calor para o ambiente. ◀

▶ 3.10 VISÃO MOLECULAR DA ENTROPIA

Quando discutimos a energia interna, u, no contexto da primeira lei, adquirimos base para entendê-la em nível molecular. Para isso, discutimos os componentes moleculares da energia cinética e potencial que os átomos e moléculas possuem. Em analogia, podemos perguntar: qual é a base molecular da entropia, s? A visão molecular da entropia relaciona-se, em sentido mais amplo, com a probabilidade molecular. Quanto maior for o número de *configurações moleculares* possíveis para um determinado estado, mais provável é a existência desse estado e maior a sua entropia.

Para examinar a idéia de probabilidade molecular e configurações, consideremos um sistema com duas espécies gasosas diferentes, comportando-se idealmente, que chamaremos de átomo A e átomo B. A entropia é uma medida de quantos modos diferentes essas espécies podem ser configuradas. Para ilustrar esse conceito, comecemos com um sistema que está dividido por uma membrana porosa localizada no centro do sistema. Para simplificar ainda mais o problema, mantendo a idéia central, consideraremos elementos de volume aproximadamente iguais para cada átomo no sistema. Mais tarde, se desejarmos, poderemos abandonar esta suposição. Começaremos considerando uma situação bem simples, na qual existem quatro átomos (dois átomos de A e dois átomos de B) no sistema. Entretanto, temos que estar conscientes da necessidade de estender esse conceito a aproximadamente 10^{23} átomos para que possamos entender os sistemas macroscópicos encontrados em nosso mundo físico. Diremos, inicialmente, que o sistema contém o gás A puro na esquerda da membrana e o gás B puro na direita da membrana, como mostra a Figura 3.10*a*. Neste caso, sabemos exatamente a localização de todos os átomos de A (e de todos os átomos de B). Em seguida, deixaremos que os átomos se distribuam aleatoriamente. A Figura 3.10*b* ilustra que são possíveis seis *configurações moleculares* distinguíveis. Parece lógico admitir que todas essas configurações sejam igualmente prováveis;[8] conseqüentemente, há uma probabilidade de 1/6 de encontrarmos os átomos de A no estado inicial com dois átomos no lado esquerdo da membrana, uma probabilidade de 4/6 de que 1 átomo de A esteja à esquerda da membrana e uma probabilidade de 1/6 de que não haja nenhum átomo de A desse lado da membrana. O estado mais provável do sistema é aquele em que há 1 átomo de A e 1 átomo de B em cada lado, ou, em outras palavras, quando A e B estão *misturados*! Além disso, nesse estado misturado, não temos certeza da localização exata dos átomos de A; um pouco de informação a respeito do sistema foi perdida.

Esse efeito de mistura torna-se mais intenso à medida que o tamanho do sistema é aumentado. Agora, deseja-se estender o tamanho do sistema para quantidades macroscópicas. A Figura 3.11 mostra um diagrama de barras das probabilidades em função do número de átomos de A no lado esquerdo de uma membrana porosa para o sistema constituído pelos gases ideais A e B, conforme anteriormente descrito. O canto esquerdo superior dessa figura mostra o caso descrito na Figura 3.10, ou seja, um sistema consistindo em 2 átomos de A

[8]Esta suposição forma a base para a *hipótese ergódica* sobre a qual a termodinâmica estatística é construída.

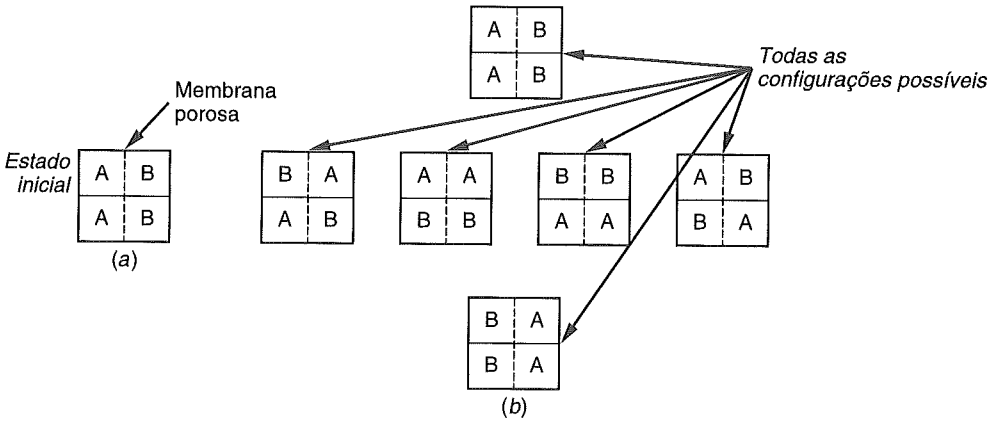


Figura 3.10 Sistema constituído pelos gases ideais A e B separados por uma membrana porosa. (*a*) Estado inicial do sistema com todo o gás A à esquerda e todo gás B à direita. (*b*) Configurações possíveis depois que é permitido aos átomos se redistribuírem aleatoriamente.

e 2 átomos de B. O caso com 1 átomo de A no lado esquerdo é representado por uma barra quatro vezes maior do que no caso de 0 átomo de A ou 2 átomos de A, uma vez que a probabilidade dessa configuração é quatro vezes maior do que a das outras. Vejamos o que ocorre se dobrarmos o tamanho do sistema de forma que tenhamos 4 átomos de A e 4 átomos de B. Agora há cinco possibilidades para arrumarmos os átomos de A à esquerda da membrana: 0, 1, 2, 3 ou 4. A distribuição de probabilidades para esse sistema é apresentada no diagrama à direita na Figura 3.11. Se consideramos cada uma das configurações como sendo igualmente provável, o número de *configurações* com 2 átomos de A à esquerda corresponde a 36, em um total de 70 configurações possíveis. Novamente, vê-se que o caso da mistura completa corresponde à situação mais provável. Novamente, quando o sistema está em seu estado mais provável, perde-se informação a respeito das posições exatas dos átomos de A (e de B). Por outro lado, somente uma *configuração* em 70 conduz a A puro no lado esquerdo da membrana, situação na qual saberíamos, com certeza, a localização de todos os átomos de A. Diagramas de barra semelhantes são mostrados para sistemas contendo 8 átomos de A e 8 átomos de B, 16 átomos de A e 16 átomos de B, 32 átomos de A e 32 átomos de B, e 128 átomos de A e 128 átomos de B. Quando o número de espécies aumenta, a mistura torna-se mais

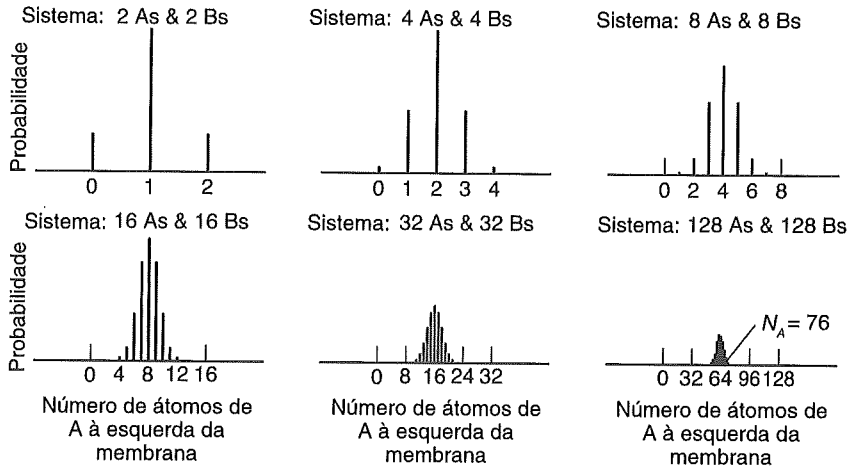


Figura 3.11 Probabilidades condicionais do número de átomos de A no lado esquerdo de um sistema constituído pelos gases ideais A e B separados por uma membrana porosa. São mostrados casos para um sistema constituído por 2 átomos de A e 2 átomos de B (como descrito na Figura 3.10), 4 átomos de A e 4 átomos de B, 8 átomos de A e 8 átomos de B, 16 átomos de A e 16 átomos de B, 32 átomos de A e 32 átomos de B, e 128 átomos de A e 128 átomos de B. Quando o número de espécies aumenta, a mistura se torna mais intensa.

favorável; ou seja, a probabilidade de haver números aproximadamente idênticos de átomos de A e de átomos de B em cada lado da membrana é alta, enquanto a probabilidade de se encontrarem todos os átomos de A em um determinado lado torna-se desprezível. Por exemplo, no caso de 128 átomos de A e 128 átomos de B, somente 1 em $5{,}8 \times 10^{75}$ configurações conduz a A puro do lado esquerdo. Assim, se todas as *configurações moleculares* forem igualmente prováveis, a chance de se encontrar A puro é tão improvável que, essencialmente, isto não ocorrerá. Por outro lado, as configurações contendo entre 52 e 76 átomos de A no lado esquerdo da membrana ocorrem em 99,8% dos casos.

De que forma esse argumento sobre a probabilidade molecular aplica-se a sistemas macroscópicos, que contêm da ordem de 10^{23} átomos de A e 10^{23} átomos de B? Independentemente do estado inicial, se todas as *configurações moleculares* nesse sistema podem ocorrer com a mesma probabilidade, o sistema evoluirá para uma situação em que, para fins práticos, o número de átomos de A e de átomos de B será aproximadamente igual em cada lado da membrana. Podemos relacionar o conceito de probabilidade molecular com a observação macroscópica, através da segunda lei, se considerarmos que o número de *configurações moleculares* que um sistema pode ter é proporcional à sua entropia.[9] Assim, se começarmos com um sistema macroscópico com A puro no lado esquerdo de uma membrana porosa e B puro no lado direito, há somente uma configuração molecular possível; logo, sua entropia é baixa. Por outro lado, se eles estão completamente misturados, o número de *configurações moleculares* é grande e sua entropia é alta. Assim, a mistura espontânea de gases puros pode ser relacionada, em nível molecular, com a probabilidade molecular e, em nível macroscópico, com a entropia. Em suma, podemos relacionar a irreversibilidade dos processos macroscópicos com a *misturação* em um nível molecular, que leva a um aumento da incerteza do estado molecular exato do sistema, visto que podem existir muitas configurações moleculares equivalentes.

A discussão anterior pode ser relacionada com o ponto de vista popular de que a entropia corresponde à "desordem". Quando a entropia aumenta, há um aumento na incerteza sobre o estado molecular exato do sistema; ou seja, existem mais configurações moleculares equivalentes nas quais ele pode existir. Portanto, em termos menos rigorosos, nós o veríamos como mais desordenado. Desse modo, se relacionarmos o grau de desordem ao número de configurações possíveis para um determinado sistema, quanto maior for a entropia maior será a desordem.

Foram apresentados vários exemplos de processos direcionais na Seção 3.1. Sabemos que a direcionalidade de um processo irreversível está intimamente ligada a um aumento de entropia. Apresentaremos a seguir alguns exemplos visando a ilustrar que ela também corresponde a um aumento de configurações moleculares, ou seja, o sistema evolui para a mistura.

Maximizando Espacialmente as Configurações Moleculares

Exemplo 1: Direcionalidade Química

O exemplo discutido anteriormente corresponde à direcionalidade química na mistura de moléculas de A e de B. Como ilustra a Figura 3.11, quanto mais completa a mistura dos dois componentes, maior o número de configurações espaciais equivalentes e, por conseguinte, maior a probabilidade de o sistema estar em um dado estado. Esta mistura ocorre espacialmente, como é ilustrado na Figura 3.12.

Exemplo 2: Direcionalidade Mecânica

Outro exemplo de aumento de configurações espaciais é dado por um gás que se expande a partir de um cilindro no qual ele se encontra comprimido. Neste caso, as moléculas aumentam de entropia porque existem mais configurações disponíveis em um volume maior, depois que o gás se expande; ou seja, temos menor certeza de saber onde uma determinada molécula está exatamente localizada. Esse tipo de "misturação" é ilustrado na Figura 3.13. Nesta figura, os quadros em destaque mostram uma visão expandida das moléculas dentro

[9]Na verdade, esse número é matematicamente proporcional a e^S.

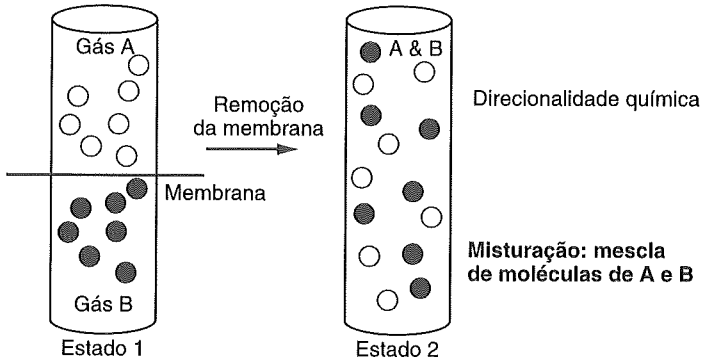


Figura 3.12 Exemplo de direcionalidade química quando as moléculas de A se misturam com as de B espacialmente.

do cilindro e fora dele. Pode-se verificar que temos maior conhecimento de onde as espécies estão no estado 1 do que no estado 2; logo, o estado 1 tem menor valor de entropia. Na verdade, a misturação espacial descrita na Figura 3.13 é bem similar à misturação de componentes mostrada na Figura 3.12. Quando examinamos o caminho hipotético que usamos na resolução do Exemplo 3.9 (Figura E3.9B), vemos que o aumento de entropia de um determinado componente, na mistura de gases ideais, surge do fato de que ele tem mais espaço para se mover, independentemente da presença de outros componentes.

Maximizando as Configurações Moleculares em Termos de Energia

Na determinação do número de configurações possíveis de um conjunto de moléculas, temos que considerar não só onde elas estão no espaço, mas também como a sua energia está distribuída. Esse fator é o resultado da natureza quantizada da energia em nível molecular. A energia de um determinado sistema tem que estar associada aos níveis de energia quantizados, do mesmo modo que a massa do sistema tem que estar associada a uma região específica. O preenchimento dos níveis de energia é restringido pela energia total do sistema. Podemos entender o papel da distribuição das moléculas em termos dos níveis de energia de forma análoga ao modo como foram relacionadas as configurações espaciais e a probabilidade na discussão das Figuras 3.12 e 3.13. Quanto maior o número de configurações equivalentes, nas quais um dado conjunto de moléculas pode distribuir a sua energia, maior a entropia do estado. Assim, um aumento da entropia pode ser caracterizado tanto por uma "misturação" espacial quanto por uma "misturação" em termos de energia. A misturação em termos de energia diminui o nosso conhecimento de onde se localiza a energia.

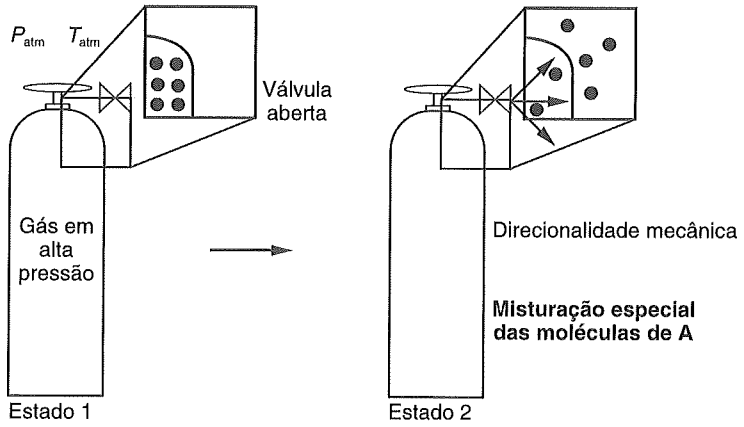


Figura 3.13 Exemplo da direcionalidade mecânica na misturação espacial das moléculas de A quando o gás se expande. A projeção em nível molecular na figura representa uma região dentro do cilindro e uma região fora do cilindro.

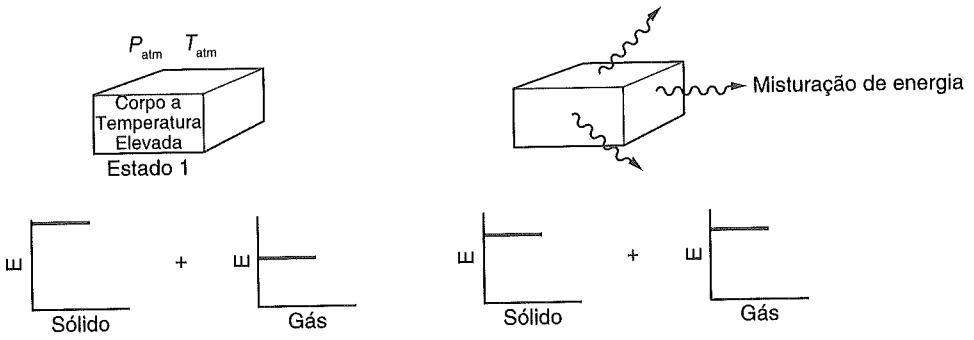


Figura 3.14 Exemplo de direcionalidade térmica na misturação, em termos de energia, de um sólido quente e o gás das vizinhanças.

Exemplo 3: Direcionalidade Térmica

Além do processo de misturação espacial, os processos irreversíveis também podem ocorrer devido a uma misturação em termos de níveis de energia. A direcionalidade térmica do resfriamento de um corpo quente pode ser interpretada como uma misturação em termos de energia, conforme mostra a Figura 3.14. Existem mais configurações de energia quando as temperaturas do sólido e do gás se igualam; conseqüentemente, a probabilidade de que o sistema esteja nesse estado é maior.

Exemplo 4: Energia Cinética Dissipada em Atrito

Outros processos entrópicos também podem ser vistos em termos da misturação de energia. Considere um bloco que está deslizando sobre uma superfície. A velocidade diminui quando a energia cinética macroscópica (E_k) é convertida em energia interna pelo atrito. Esse processo irreversível pode ser pensado em uma misturação em termos de energia, de uma forma orientada para a dissipação em todas as direções. A Figura 3.15 ilustra esse conceito. Há somente uma configuração em que a energia cinética do bloco pode estar, aquela orientada na direção do movimento. Depois que o bloco reduz a velocidade, o aumento da temperatura produz mais vibrações na rede em que a energia pode ser distribuída em muitas configurações. Conseqüentemente, a conversão de energia cinética em energia interna pelo atrito representa um processo irreversível no qual a entropia aumenta.

Exemplo 5: Reação Química

Vamos estudar a reação que utilizamos para discutir sobre energia de reação na Seção 2.6. Duas moléculas de hidrogênio gasoso reagem espontaneamente com uma molécula de oxigênio formando duas moléculas de água. O rearranjo das ligações químicas libera 3,5 eV de energia. Admita que essa reação ocorre adiabaticamente, de modo que a entropia das vizinhanças não se altera. A energia de ligação leva a um aumento na temperatura dos produtos. Como esse processo é espontâneo e irreversível, a segunda lei nos indica que os produtos têm que ter maior entropia que os reagentes. Podemos entender esta afirmação em termos de configurações de energia.

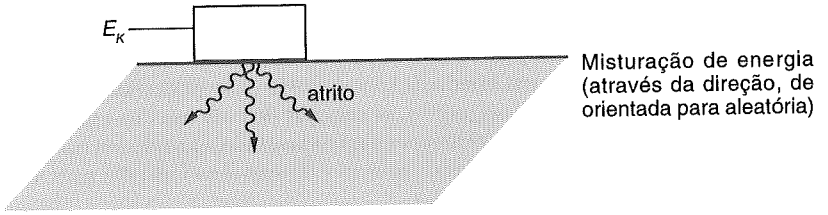


Figura 3.15 Exemplo de processo direcionado em termos de energia, no qual a distribuição de energia está se tornando aleatória na misturação de energia. Neste caso a energia cinética do bloco está sendo dissipada pelo atrito.

Lembre-se de que existem dois tipos de energia molecular: a energia potencial, tal como a energia armazenada em uma ligação química, e a energia cinética, que inclui os movimentos translacional, vibracional e rotacional. Nesta discussão não consideraremos os movimentos vibracional e rotacional; porém, mesmo que fossem considerados, a essência da discussão não mudaria. Antes da reação, a energia de 3,5 eV armazenada nos reagentes só pode existir em uma configuração — a da energia de ligação entre os átomos nas moléculas de H_2 e O_2. Em outras palavras, cada ligação tem uma força especificada e conhecida. Após elas reagirem, as duas moléculas de água têm que compartilhar esta exata quantidade de energia; entretanto, elas não precisam compartilhá-la igualmente. Na verdade, há muitas combinações de aumento de velocidade que essas duas moléculas podem ter que somam a energia total de 3,5 eV. Se selecionarmos uma das moléculas de água, não temos certeza de sua velocidade exata. Perdemos informação. Há mais configurações de energia e entropia maior. Se considerarmos quatro moléculas de H_2 e duas moléculas de O_2, a situação fica ainda mais complicada. Novamente, podemos especificar completamente a configuração de energia dos reagentes. Entretanto, agora os produtos estão livres para distribuir 7,0 eV entre quatro moléculas. Há muitas configurações de energia cinética molecular que podem realizar essa proeza. Se estendermos este conceito em nível macroscópico, temos da ordem de 10^5 J de energia para distribuir entre 1 mol de água produzida. As 10^{23} moléculas terão muitas configurações de velocidade (energia cinética molecular) para distribuir a energia de reação. Este estado é muito mais provável do que aquele dos reagentes que distribuem esta energia de um modo específico, ou seja, em forma de energia de ligação. Conseqüentemente, a entropia de reação é positiva e a reação ocorre espontaneamente.

A discussão anterior é focada no componente energético da reação química. Porém, também há um componente espacial que se contrapõe ao componente energético. Se o sistema reagir completamente, contém água pura. Por outro lado, se algum reagente permanecer, temos uma mistura de três espécies. Essas espécies têm muito mais configurações espaciais do que a água pura. Conseqüentemente, quando a reação se aproxima do seu término, há um balanço entre a entropia ganha devido a um aumento nas configurações de energia, com um aumento de temperatura, e a perda das configurações espaciais devida a um processo contrário ao de misturação, quando se forma água pura.[10] Em geral, esse balanço entre esses dois componentes determina quanto uma reação avança. Aprenderemos a quantificar a extensão em que as espécies reagem quimicamente no Capítulo 9.

Em suma, quando um sistema evolui para estados com um número maior de configurações possíveis (espacialmente ou em termos de energia) de seus estados moleculares (mais provável), sua entropia aumenta.

▶ EXEMPLO 3.17
Refrigeração por Desmagnetização Adiabática

Ciclos de refrigeração magnética podem ser usados para se alcançarem temperaturas muito baixas. Eles operam geralmente entre um reservatório "quente", à temperatura do hélio líquido (4,4 K), e um reservatório frio, a temperaturas muito baixas (por exemplo: 0,0065 K). Uma possível montagem contém um material de trabalho paramagnético, como, por exemplo, granada de gadolínio e gálio (GGG) ou alúmen férrico amoniacal (FAU), em forma de aro ou de roda vazada. O aro gira entre o reservatório em alta temperatura (4,4 K!) e o reservatório em baixa temperatura. No reservatório de alta temperatura, o material de trabalho libera calor quando é submetido a um campo magnético elevado (7 tesla). Quando o material de trabalho gira para dentro do reservatório de baixa temperatura, o campo diminui lentamente e finalmente se torna zero. Podemos admitir que esse processo de desmagnetização é adiabático e reversível. Quando o material de trabalho se desmagnetiza, sofre um resfriamento. Quando o material de trabalho é então exposto a um reservatório de baixa temperatura, absorve calor. Usando conceitos em nível molecular, explique como a desmagnetização adiabática resfria o material de trabalho.

SOLUÇÃO Um material paramagnético contém muitos elétrons desemparelhados, cada um dos quais tem um estado de spin definido (spin para cima, *up*, ou spin para baixo, *down*). Na ausência de um campo magnético, as energias de cada um dos estados do elétron são idênticas. Assim, um número igual de elétrons ocupará cada estado. Quando um campo magnético é aplicado ao material, as energias dos estados de spin *up* e de spin *down* não são mais idênticas. Por conseguinte, mais elétrons ocu-

[10]Para cada três moléculas que reagem, formam-se somente duas moléculas; esse efeito também contribui para a diminuição no componente espacial da entropia.

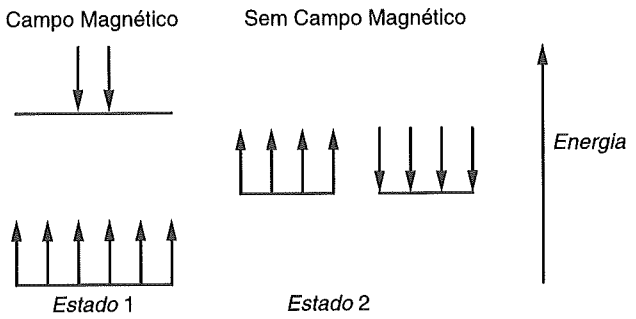


Figura E3.17 Estados de spin eletrônicos de um material paramagnético na presença de um campo magnético (estado 1) e na ausência de um campo magnético (estado 2).

pam o estado de mais baixa energia que o estado de maior energia. Um esquema dos estados de spin com um campo magnético (estado 1) e sem um campo magnético (estado 2) é ilustrado na Figura E3.17.

Pode-se dizer que a entropia desse sistema tem dois componentes, um devido à magnetização, $s_{\text{magnetização}}$, e outro devido à temperatura, $s_{\text{temperatura}}$. Consideramos primeiro a $s_{\text{magnetização}}$. Na Figura E3.17 podemos observar que há menos configurações possíveis (menos desordem) no estado 1, com o campo magnético aplicado, do que no estado 2. Assim, a entropia devida à magnetização aumenta durante o processo de desmagnetização quando o material de trabalho vai do estado 1 para o estado 2:

$$\Delta s_{\text{magnetização}} > 0$$

Entretanto, como o processo total é reversível e adiabático, a variação de entropia é zero:

$$\Delta s = 0 = \Delta s_{\text{magnetização}} + \Delta s_{\text{temperatura}}$$

Assim,

$$\Delta s_{\text{temperatura}} < 0$$

O componente da entropia associado à temperatura diminui quando a temperatura decresce, ou seja,

$$T_2 < T_1$$

É interessante comparar os dois estados de um ciclo de desmagnetização adiabática (Figura E3.17) com os de um ciclo de refrigeração convencional de compressão de vapor, descrito na Seção 3.9. Ambos os ciclos funcionam tendo como base uma substância de trabalho, que absorve calor de um reservatório frio à medida que a substância de trabalho vai de um estado mais ordenado para um estado menos ordenado. Neste exemplo, a transição líquido–vapor da refrigeração convencional é substituída pela desmagnetização do material paramagnético. De forma semelhante, em ambos os ciclos o calor é liberado para um reservatório quente à medida que a substância de trabalho vai para um estado mais ordenado (líquido ou magnético). Este exemplo ilustra uma abordagem criativa de desenvolvimento de processos de engenharia — aplicação de uma abordagem fundamental de uma nova maneira, que seja mais adequada à dada aplicação. Claramente, as temperaturas extremamente baixas obtidas por sistemas de refrigeração por desmagnetização adiabática não podem ser obtidas por uma transição líquido–vapor convencional, pois um vapor não pode existir nessas temperaturas. Porém, no desenvolvimento deste processo, o mesmo tipo fundamental de fenômeno (ou seja, uma transição ordenado-para-desordenado) é explorado. Ele é concretizado de uma maneira que seja apropriada para a sua aplicação, a transição ordenado-para-desordenado ocorrendo em um sólido. Muitos processos engenhosos de engenharia foram criados por meio da aplicação dessa maneira de mecanismos fundamentais análogos. ◀

▶ 3.11 RESUMO

A segunda lei da termodinâmica enuncia que a **entropia** total **do universo** aumenta ou, na melhor das hipóteses, permanece a mesma. Ela nunca diminui. A entropia do universo permanece inalterada para um processo **reversível**, enquanto que aumenta para um processo **irreversível**. Foram desenvolvidos balanços de entropia para sistemas fechados e para sistemas abertos. Em cada um dos casos, calculamos a variação da entropia do universo somando a variação de entropia do sistema com a variação de entropia das vizinhanças. Por exemplo, a equação integrada da segunda lei para um **sistema fechado**, escrita na forma extensiva, é

$$\Delta S_{\text{univ}} = n(s_{\text{final}} - s_{\text{inicial}}) - \frac{Q}{T_{\text{viz}}} \geq 0 \tag{3.46}$$

Na Equação (3.45), as vizinhanças estão a uma temperatura constante, T_{viz}. Para **sistemas abertos**, é conveniente escrever a segunda lei com base em taxas. A equação integrada, na forma extensiva, é

$$\frac{dS}{dt} + \sum_{saída} \dot{n}_{saída}\, s_{saída} - \sum_{entrada} \dot{n}_{entrada}\, s_{entrada} - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} \geq 0 \tag{3.54}$$

O primeiro termo na Equação (3.54) representa a taxa de variação da entropia do sistema, enquanto os outros três termos descrevem a variação de entropia das vizinhanças devido ao fluxo de massa a partir do sistema, do fluxo de massa para o sistema e da transferência de calor. A primeira e a segunda leis podem ser combinadas para processos de fluxo que estão em **estado estacionário** e **reversível**, com um fluxo de entrada e um fluxo de saída, dando a equação de Bernoulli:

$$\frac{\dot{W}_s}{\dot{n}} = \int_1^2 v dP + MW\left(\frac{\vec{V}_2^2 - \vec{V}_1^2}{2}\right) + MWg(z_2 - z_1) \tag{3.74}$$

Também usamos essas equações nas formas intensivas, em base mássica ou em base molar, e para incrementos infinitesimais.

Aplicamos a segunda lei a muitos sistemas de engenharia. Dado um problema físico, temos que determinar quais termos nessas equações são importantes e quais termos são desprezíveis ou zero. Como exemplos de sistemas fechados estudamos o tanque rígido e a expansão/compressão adiabática ou isotérmica em uma montagem pistão–cilindro. Sistemas abertos em estado estacionário incluem bocais, difusores, turbinas, bombas, trocadores de calor e válvulas de estrangulamento. Problemas de sistema aberto transiente podem estar associados ao enchimento ou esvaziamento de um tanque. Finalmente, ciclos de refrigeração e potência de compressão de vapor forneceram exemplos úteis de ciclos termodinâmicos. Nesse caso, o desempenho dos ciclos é quantificado pela **eficiência** e pelo **coeficiente de performance (desempenho)**, respectivamente. Você deve entender suficientemente bem os conceitos para não ficar restrito aos sistemas discutidos, mas ser capaz de aplicar a segunda lei a qualquer sistema de seu interesse.

Quando realizamos cálculos para um processo reversível, a segunda lei fornece uma restrição adicional que nos permite determinar um estado desconhecido ou calcular grandezas como calor ou trabalho. Podemos usar esses valores para calcular os valores correspondentes aos processos reais. A **eficiência isentrópica** compara a performance da operação real de um processo com a performance que se obteria se a operação fosse reversível. Quando aplicada a um processo geral, uma variação de entropia positiva do universo indica que o processo é possível. Se essa quantidade for zero, o processo é reversível, enquanto uma variação de entropia negativa do universo mostra que o processo não é possível.

A variação de entropia entre o estado 1 e o estado 2 é definida como

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} \tag{3.2}$$

Uma vez que a entropia é *definida* em termos do calor absorvido durante um processo *reversível*, podemos calcular a entropia entre dois estados quaisquer construindo um caminho que siga um processo reversível do estado 1 até o estado 2. Desse modo, determinamos que a variação de entropia de um **gás ideal** é dada por

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} dT - R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{3.62}$$

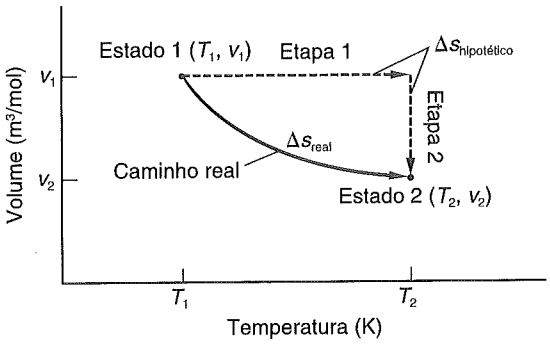
A Equação (3.60) é verdadeira, em geral, para a variação de entropia associada a um gás ideal entre o estado 1 e o estado 2; não está limitada somente ao processo reversível que escolhemos para desenvolvê-la. Para um gás ideal, a variação de entropia entre (T_1, v_1) e (T_2, v_2) é dada de forma análoga pela Equação (3.62). Alternativamente, a variação de entropia entre dois estados pode ser obtida diretamente das tabelas de propriedade, quando disponíveis.

A visão molecular da entropia relaciona, em um sentido mais geral, esta grandeza com a probabilidade molecular. Quanto mais **configurações moleculares** diferentes um estado tem, maior a probabilidade de esse estado existir e maior será a sua entropia. Na determinação do número das possíveis configurações de um conjunto de moléculas, temos que considerar não só onde elas estão no espaço, mas também como a sua energia é distribuída. Este fator é o resultado da natureza quantizada da energia na escala molecular. Quanto maior o número de configurações equivalentes com que um conjunto de moléculas pode distribuir a sua energia, maior a entropia do estado. Assim, um aumento na entropia pode ser caracterizado pela misturação espacial ou pela misturação em termos de energia. Esses con-

ceitos de base molecular se difundiram em muitos outros campos. A teoria da informação define matematicamente a "entropia" de informação para bits de informação usando uma fórmula idêntica àquela de Boltzmann aplicada a configurações moleculares. De modo semelhante, argumentos baseados na "entropia" se expandiram em diversos campos, tais como economia, teologia, sociologia, arte e filosofia.

▶ 3.12 PROBLEMAS

3.1 Deduza uma expressão geral de Δs_{sis} para um gás ideal que vai de (v_1, T_1) para (v_2, T_2). Tome por base o caminho mostrado a seguir.



3.2 Deduza uma expressão geral de Δs_{sis} para um gás ideal que vai de (P_1, T_1) para (P_2, T_2). A capacidade calorífica é dada por:

$$c_P = A + BT + CT^2$$

3.3 Um recipiente rígido contém 10 kg de vapor. O vapor está inicialmente a 10 bar e 300°C. Depois de algum tempo, a pressão no recipiente é reduzida a 1 bar devido à transferência de calor com as vizinhanças. As vizinhanças estão a uma temperatura constante de 20°C. Determine a variação de entropia do sistema, das vizinhanças e do universo durante esse processo.

3.4 Um bloco de cobre de 10 kg está inicialmente a 100°C. O bloco é lançado em um lago muito grande que está a 280 K. Qual é a variação de entropia do cobre? Qual é a variação de entropia do universo?

3.5 Calcule a variação de entropia para o sistema em cada um dos casos a seguir. Explique o sinal obtido por meio de um argumento físico.
(a) Um gás sofre uma expansão adiabática reversível de um estado inicial a 500 K, 1 MPa e 8,314 L para um volume final de 16,628 L.
(b) Um mol de vapor de metano é condensado no seu ponto de ebulição, 111 K; $\Delta h_v = 8{,}2$ [kJ/mol].
(c) Um mol de água líquida é resfriado de 100°C até 0°C. Considere a capacidade calorífica média da água como sendo 4,2 $JK^{-1}g^{-1}$.
(d) Dois blocos do mesmo metal com massas iguais estão a temperaturas diferentes, 200°C e 100°C. Esses blocos são colocados em contato e deixa-se que eles alcancem a mesma temperatura. Admita que esses blocos estejam isolados das suas vizinhanças. A capacidade calorífica média do metal é 24 J K^{-1} mol^{-1}.

3.6 Calcule a variação de entropia do universo para o processo descrito no Problema 2.14. Faça o mesmo para o Problema 2.15.

3.7 Determine a variação de entropia de um gás ideal com capacidade calorífica constante, $c_p = (7/2)R$, entre os seguintes estados:

(a) $P_1 = 1\,\text{bar}, T_1 = 300\,\text{K}; P_2 = 0{,}5\,\text{bar}, T_2 = 500\,\text{K}$

(b) $v_1 = 0{,}05\,\text{m}^3/\text{mol}, T_1 = 300\,\text{K}; v_2 = 0{,}025\,\text{m}^3/\text{mol}, T_2 = 500\,\text{K}$

(c) $P_1 = 1\,\text{bar}, T_1 = 300\,\text{K}; v_2 = 0{,}025\,\text{m}^3/\text{mol}, T_2 = 500\,\text{K}$

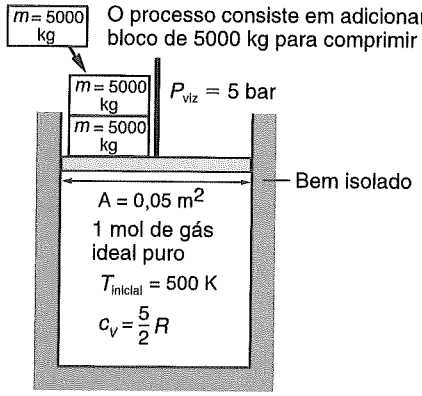
3.8 Compare a variação de entropia (a) quando a água é aquecida do seu ponto de congelamento até o seu ponto de ebulição a 1 atm e (b) quando água líquida saturada é vaporizada a 1 atm.

3.9 Você resfriou um pouco um copo de água da torneira a 20°C adicionando gelo, a −10°C. O copo continha originalmente 400 mL de água da torneira à qual foram acrescentados 100 g de gelo. Admita que o copo seja adiabático. Calcule a variação de entropia do universo depois que o equilíbrio térmico foi alcançado. Para o gelo, considere $\Delta h_{fus} = -6{,}0$ [kJ/mol].

3.10 Considere uma montagem pistão–cilindro que inicialmente contém 0,5 kg de vapor a 400°C e 100 bar. Para a expansão isotérmica do vapor nesse sistema até uma pressão final de 1 bar, determine:

(a) Qual é o trabalho máximo possível (em [kJ]) que pode ser obtido durante esse processo, e qual a variação de entropia das vizinhanças (em [kJ/K])?
(b) Repita o item (a) usando o modelo de gás ideal para o vapor. Compare suas respostas.

3.11 Considere a montagem pistão–cilindro mostrada no final deste problema. A montagem está bem isolada e inicialmente colocam-se dois blocos de 5000 kg em repouso sobre o pistão de 0,05 m². A temperatura inicial é de 500 K. A pressão ambiente é de 5 bar. Um mol de um gás ideal está contido no cilindro. Esse gás é comprimido em um processo em que outro bloco de 5000 kg é adicionado sobre o pistão. A capacidade calorífica do gás a volume constante pode ser considerada constante e igual a $(5/2)R$, sendo R a constante dos gases.
(a) Quais são as pressões inicial e final do gás no sistema?
(b) Você espera que o valor da temperatura aumente ou diminua? Explique.
(c) Qual é a temperatura final? (Este necessariamente *não* é um processo politrópico!)
(d) Calcule Δs_{sis} e Δs_{viz}. [*Sugestão*: Recorra ao ciclo de Carnot para ter uma idéia de um conjunto de processos reversíveis que podem ser escolhidos para construir um caminho de cálculo.]
(e) Esse processo viola a segunda lei da termodinâmica? Explique.



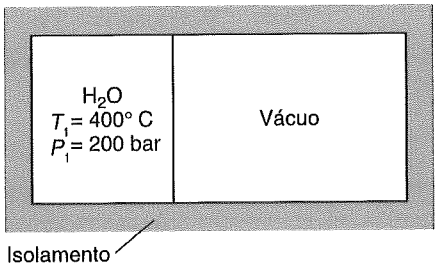
3.12 O Problema 3.11 consiste em um processo irreversível no qual um gás ideal com capacidade calorífica constante foi comprimido em uma montagem pistão–cilindro. Como parte deste problema, pediu-se para calcular Δs_{sis} para esse processo. A variação de entropia é definida para um processo *reversível* como

$$\Delta s = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Visto que a entropia é uma propriedade de estado, sua variação só depende dos estados final e inicial do sistema, não do caminho percorrido pelo sistema para um determinado processo. Logo, *podemos escolher qualquer caminho reversível que quisermos, desde que ele nos leve do estado inicial até o estado final.* Calcule Δs_{sis} para o processo descrito no Problema 3.11, usando cada um dos caminhos propostos a seguir:
(a) uma compressão adiabática reversível, seguida de uma expansão isotérmica reversível (duas das quatro etapas do ciclo de Carnot)
(b) um aquecimento isobárico reversível, seguido de uma compressão isotérmica reversível
(c) um aquecimento isocórico (volume constante) reversível, seguido de uma compressão isotérmica reversível

3.13 Considere uma montagem pistão–cilindro *bem isolada*. O_2, inicialmente a 250 K e 1 bar, sofre uma compressão *reversível* até 12,06 bar. Você pode admitir que o oxigênio é um gás ideal. Responda às perguntas a seguir:
(a) Qual é a variação de entropia para este processo?
(b) Qual é a temperatura final do oxigênio?
(c) Qual é o valor do trabalho para este processo?
(d) Se o oxigênio contido neste sistema tivesse sofrido uma compressão *irreversível* até 12,06 bar, a temperatura final seria mais alta ou mais baixa que aquela calculada no item (b)? Explique.

3.14 O recipiente isolado mostrado a seguir possui dois compartimentos que estão separados por uma membrana. De um lado existe 1 kg de vapor a 400°C e 200 bar. O outro lado está vazio. A membrana se rompe e todo o volume é preenchido pelo vapor. A pressão final é de 100 bar. Determine a variação de entropia para este processo.



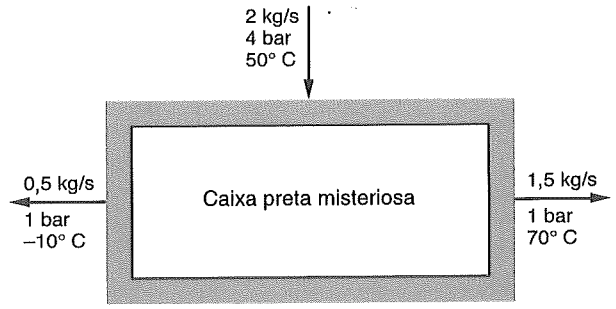
3.15 Uma partição divide um tanque rígido, bem isolado, de 1 m³, em duas partes iguais. O lado esquerdo contém um gás ideal [$c_p = (5/2)R$] a 10 bar e 300 K. O lado direito não contém nada; está vazio. Um buraco pequeno se forma na partição e o gás vaza lentamente para fora do lado esquerdo, e no final a temperatura em todo o tanque é a mesma. Qual é a variação de entropia?

3.16 Um tanque isolado é dividido por uma partição delgada.
(a) À esquerda 0,79 mol de N_2 está a 1 bar e 298 K; à direita 0,21 mol de O_2 está a 1 bar e 298 K. A partição se quebra. Qual é o Δs_{univ} para o processo?
(b) À esquerda 0,79 mol de N_2 está a 2 bar e 298 K; à direita, 0,21 mol de O_2 está a 1 bar e 298 K. A partição se quebra. Qual é o Δs_{univ} para o processo?

[*Sugestão*: Considere a variação de entropia de cada gás separadamente e depois some-as. Para fazer isto, você precisará usar o conceito de pressão parcial.]

3.17 Vapor a 8 MPa e 500°C flui por uma válvula de estrangulamento, de onde sai a 100 kPa. Determine a variação de entropia para esse processo.

3.18 Um vendedor, muito falante, bate à sua porta e diz que você acaba de ser sorteado e que, por isso, ele está disposto a lhe vender os direitos de patente da sua invenção mais gloriosa. Ele mostra uma caixa preta misteriosa e diz que, ao ser alimentada por um fluxo de gás ideal, a 2 kg/s e 4 bar, ela é capaz de resfriá-lo parcialmente (0,5 kg/s) de 50°C a −10°C sem nenhum dispositivo externo, tal como representa a ilustração a seguir.



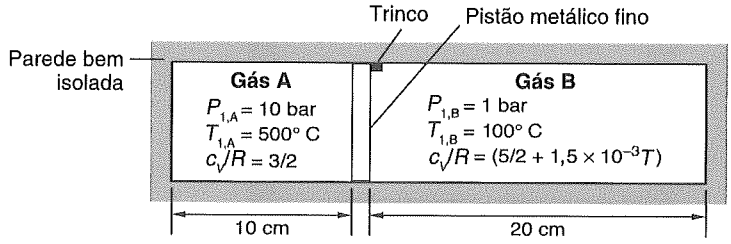
Tomado subitamente por um espírito aventureiro, você está tentado a aceitar a oferta. Entretanto tem que fazer a pergunta fundamental: "Isto funciona?" Sim ou não? Explique.

3.19 Vapor entra em um bocal a 4 MPa e 640°C a uma velocidade de 20 m/s. Esse processo pode ser considerado **reversível** e **adiabático**. A pressão de saída do bocal é de 0,1 MPa.
(a) Faça um esboço desse processo. Inclua toda a informação conhecida.
(b) Qual é a variação de entropia do vapor?
(c) Qual é a temperatura de saída?
(d) Qual é a velocidade de saída?

3.20 Propano a 350°C e 600 cm³/mol se expande em uma turbina. A pressão de exaustão é a atmosférica. Qual a menor temperatura de exaustão possível? Quanto trabalho é obtido? Você pode admitir comportamento de gás ideal e que o calor transferido para as vizinhanças é desprezível.

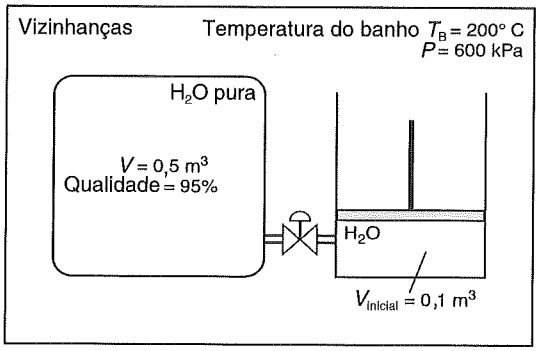
3.21 Qual é a quantidade mínima de trabalho necessária para separar um fluxo de entrada de ar, a 20°C e 1 bar, em dois fluxos de saída, um de O_2 puro e outro de N_2 puro, ambos a 20°C e 1 bar?

3.22 Considere o recipiente bem isolado mostrado a seguir. Dois gases, gás A e gás B, estão separados por um pistão metálico. O pistão é inicialmente mantido no lugar por um trinco de 10 cm, localizado no lado esquerdo do recipiente.

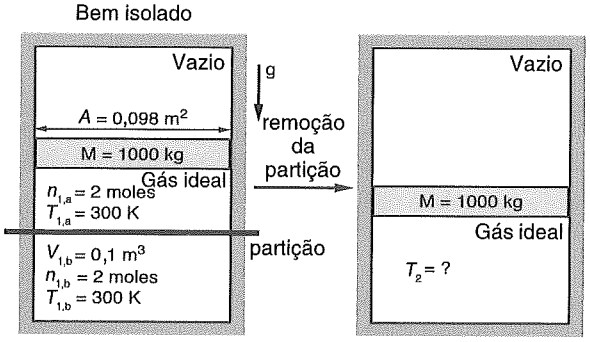


O gás A, situado no compartimento da esquerda, está inicialmente a 10 bar e 500°C. A capacidade calorífica do gás A é constante: $(c_{v,A}/R) = 3/2$. O gás B, localizado no compartimento da direita, está inicialmente a 1 bar e 100°C. A capacidade calorífica do gás B é dada por $(c_{v,B}/R) = 5/2 - 1{,}5 \times 10^{-3} T$, sendo que T está em Kelvin. Você pode usar o *modelo de gás ideal* para os dois gases.
(a) O trinco é destravado e o pistão se move até que a pressão e a temperatura nos dois compartimentos fiquem iguais. Determine a pressão e a temperatura finais. Enuncie todas as suposições feitas.
(b) Calcule a variação de entropia do universo. Esse processo é possível?

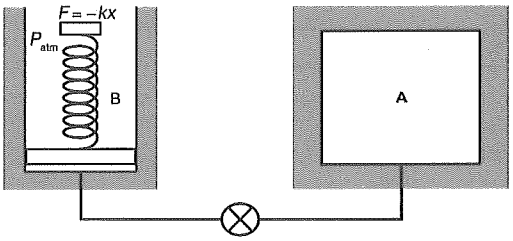
3.23 Um tanque rígido de volume igual a 0,5 m³ é conectado a uma montagem pistão–cilindro por uma válvula, como mostra a ilustração a seguir. Os dois recipientes contêm água pura. Eles são imersos em um banho termostático (temperatura constante) a 200°C e 600 kPa. Considere o tanque e a montagem pistão–cilindro como sendo o sistema e o banho termostático as suas vizinhanças. *Inicialmente* a válvula está fechada e as duas unidades estão em equilíbrio com as vizinhanças (o banho). O tanque rígido contém água saturada com uma qualidade de 95% (isto é, 95% da massa de água são vapor). A montagem pistão–cilindro tem um volume inicial de 0,1 m³. A válvula é então aberta. A água flui para dentro da montagem pistão–cilindro até que o equilíbrio seja estabelecido. Para este processo, calcule a variação de entropia do sistema, das vizinhanças e do universo.



3.24 Um recipiente rígido, bem isolado, está dividido inicialmente em três compartimentos. O compartimento do topo está vazio. Ele está separado do compartimento do meio, compartimento A, por um pistão móvel sem atrito, com massa de 1000 kg e área de 0,098 m². O compartimento A contém 2 moles de gás ideal a 300 K e está separado do compartimento inferior, compartimento B, por uma partição rígida. O compartimento B contém 2 moles do mesmo gás ideal, inicialmente a 300 K, que ocupa um volume de 0,1 m³. Um processo é iniciado removendo-se a partição rígida. O pistão móvel desloca-se até atingir uma nova posição de equilíbrio. Qual é a variação de entropia? Considere $c_p = (5/2)R$.



3.25 Considere o sistema mostrado a seguir. O tanque A tem um volume de 0,3 m³ e contém inicialmente um gás atômico ideal a 700 kPa e 40°C. O cilindro B tem um pistão que está parado no fundo, numa posição em que a mola não exerce força sobre o mesmo. O pistão–cilindro tem uma área de seção reta de 0,065 m², o pistão tem uma massa de 40 kg e a constante da mola é igual a 3500 N/m. A pressão atmosférica é de 100 kPa. Os tanques A e B estão bem isolados e não há troca de calor entre eles. A válvula é aberta e o gás flui para dentro do cilindro até que as pressões em A e em B fiquem iguais e, então, a válvula é fechada. Admita que a capacidade calorífica é constante. Determine a pressão final no sistema. Considere que o gás em A sofreu uma expansão **adiabática reversível** e determine a temperatura final no cilindro A. As temperaturas nos tanques A e B não são necessariamente iguais.



3.26 Uma turbina a *vapor* em uma pequena usina de energia elétrica é projetada para operar com um fluxo de entrada de 4500 kg/h de vapor a 60 bar e 500°C e um fluxo de saída de vapor a 10 bar. A taxa de transferência de calor para as vizinhanças é de 69,86 kW (T_{viz} = 300 K). Responda às perguntas a seguir:
(a) Calcule a potência *máxima* ($\dot{W}_{max}$) que a turbina pode gerar.
(b) Neste caso, qual é a temperatura de saída do vapor?
(c) Você sabe que a eficiência isentrópica real da turbina é de 66,5%. Qual é a potência real produzida?
(d) Você espera que a temperatura de saída seja mais alta ou mais baixa que aquela calculada no item (a)? Explique. (Admita a mesma taxa de transferência de calor nos dois casos.)
(e) Qual é a temperatura de saída real?

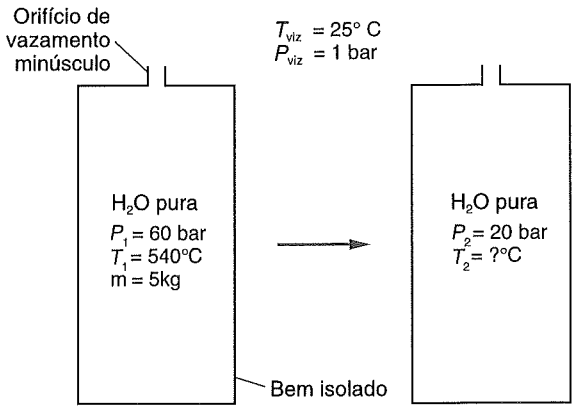
3.27 Ar fluindo a 1 m³/s entra em um compressor adiabático a 20°C e 1 bar. O ar sai a 200°C. A eficiência isentrópica do compressor é 80%. Calcule a pressão de saída e a potência consumida.

3.28 Vapor entra em uma turbina a 10 MPa e 500°C e sai a 100 kPa. A eficiência isentrópica da turbina é 85%. Calcule a temperatura de saída e o trabalho gerado por kg de vapor que flui através da turbina.

3.29 Nitrogênio gasoso, a 27°C, escoa em um dispositivo bem isolado que opera em estado estacionário. Não há qualquer trabalho de eixo. O dispositivo tem dois fluxos de saída. Dois terços da massa de nitrogênio saem a 127°C e 1 bar. O restante sai a uma temperatura desconhecida e a 1 bar. Determine a temperatura de saída do terceiro fluxo. Qual é a pressão mínima possível do fluxo de entrada? Admita comportamento de gás ideal.

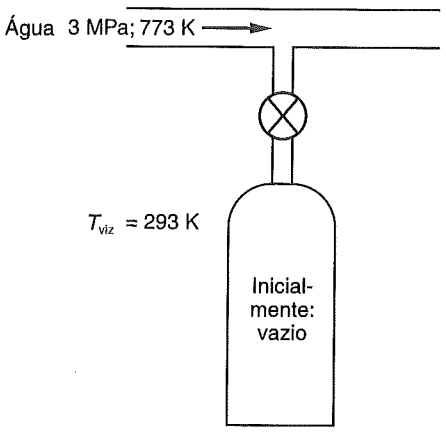
3.30 Considere uma montagem pistão–cilindro *bem isolada* contendo 5 kg de vapor d'água, inicialmente a 540°C e 60 bar, que sofre uma expansão *reversível* até 20 bar. As vizinhanças estão a 1 bar e 25°C. Responda às seguintes perguntas:
(a) Qual é a variação de entropia (Δs_{univ}, Δs_{viz} e Δs_{sis}) para esse processo?
(b) Qual é a temperatura final da água?
(c) Qual é o valor do trabalho para esse processo?
(d) Qual é o volume final do sistema?

3.31 Considere um tanque rígido bem isolado contendo 5 kg de vapor d'água no mesmo estado inicial que no Problema 3.30 (540°C, 60 bar). Novamente, as vizinhanças estão a 1 bar e 25°C, como mostra a ilustração a seguir. Um vazamento bem pequeno tem início e a água escapa lentamente até que a pressão alcance 20 bar.



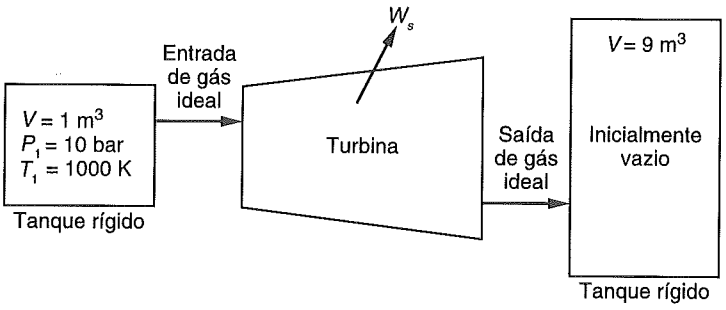
Você espera que a temperatura final seja mais alta, mais baixa ou igual àquela calculada no item (b) do Problema 3.30? Explique sua resposta.

3.32 Considere o preenchimento de um cilindro de gás "tipo A" com água proveniente de uma linha de abastecimento de alta pressão, como mostra a ilustração no final do problema. Antes de se encher, o cilindro está vazio. A válvula é então aberta, expondo o tanque a uma linha de 3 MPa e 773 K até que a pressão do cilindro alcance 3 MPa. A válvula é então fechada. O volume de um cilindro do "tipo A" é de 50 L.
(a) Qual é a variação de entropia do universo imediatamente após a válvula ser fechada?
(b) Se o cilindro for armazenado por muito tempo a 293 K, qual será a variação de entropia do universo?



3.33 Um tanque rígido tem um volume de 0,01 m³. O tanque contém inicialmente água saturada a uma temperatura de 200°C e com uma qualidade de 0,4. O topo do tanque contém uma válvula de ajuste de pressão que mantém o vapor a uma pressão constante. Este sistema sofre um processo por meio do qual ele é aquecido até que todo o líquido se vaporize. Admita que não haja queda de pressão ou transferência de calor na linha de saída. As vizinhanças estão a 200°C. Qual é a variação de entropia do universo?

3.34 Considere o sistema representado a seguir em que uma turbina é colocada entre dois tanques rígidos. O tanque 1 inicialmente contém um gás ideal a 10 bar e 1000 K. Seu volume é de 1 m³. O tanque 2 tem 9 m³ e está inicialmente vazio. A transferência de calor com as vizinhanças é desprezível. Determine o trabalho máximo (em [J]) gerado pela turbina. Considere a capacidade calorífica do gás como sendo $c_P = (5/2)R$. Despreze o volume da turbina e admita que a temperatura final nos dois tanques seja a mesma.



3.35 Dispõe-se de um reservatório quente a 500°C e de um reservatório frio a 25°C. Calcule a eficiência máxima possível de um ciclo de potência que opere entre esses dois reservatórios.

3.36 Um ciclo de Rankine ideal opera com o seguinte projeto: 100 kg/s de vapor entram na turbina a 30 bar e 500°C e são condensados a 0,1 bar. Determine a potência produzida e a eficiência do ciclo.

3.37 Proponha quatro modos pelos quais seja possível tornar mais eficiente o ciclo de potência do Problema 3.36. Ilustre o modo pelo qual suas idéias levam a um aumento de eficiência usando esboços semelhantes ao da Figura 3.8.

3.38 Um ciclo de Rankine ideal produz 100 MW de potência. Se vapor entra na turbina a 100 bar e 500°C e é condensado a 1 bar, determine a vazão mássica de vapor. Recalcule a vazão mássica admitindo que a eficiência isentrópica da turbina e do compressor é de 80%.

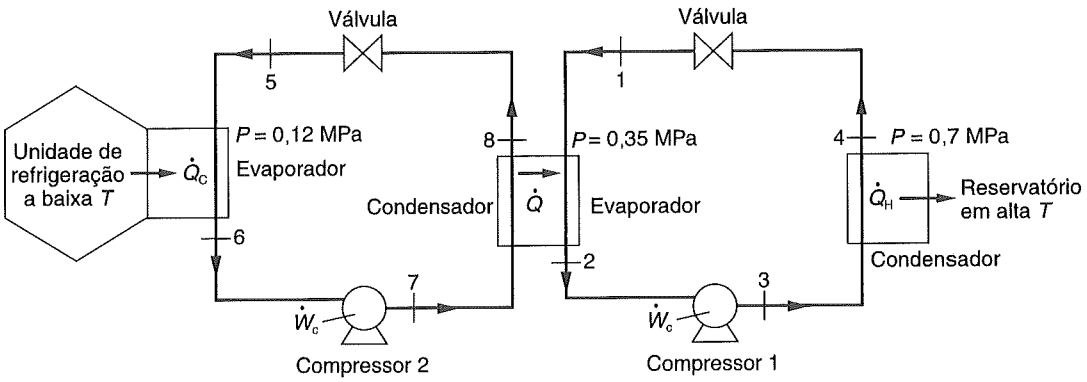
3.39 Considere uma usina de potência de energia solar que usa CCl_2F_2 como fluido de trabalho. Ele entra na turbina em forma de vapor saturado a 1,7 MPa e sai a 0,7 MPa. Com base no ciclo de Rankine ideal, determine a eficiência. Dados de propriedades para o CCl_2F_2 podem ser encontrados em http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.

3.40 Considere um sistema de refrigeração baseado em um ciclo de compressão de vapor ideal, que utiliza R-34a como fluido de refrigeração. O sistema opera entre 0,7 MPa e 0,12 MPa com uma vazão de 0,5 mol/s. Calcule:
(a) a taxa de remoção de calor da unidade refrigerada
(b) a potência de entrada necessária para o compressor
(c) o COP

As propriedades do R-134a podem ser encontradas em http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.

3.41 Se a válvula de estrangulamento do Problema 3.40 for substituída por uma turbina isentrópica, qual será o COP? Esta modificação é razoável? Explique.

3.42 Um sistema de refrigeração em cascata, que opera em dois estágios, é representado a seguir. O fluido de refrigeração é o R-134a. O sistema consiste em dois ciclos ideais de compressão de vapor com troca de calor entre o condensador do ciclo de temperatura mais baixa e o evaporador do ciclo de temperatura mais alta. O ciclo mais quente opera entre 0,7 MPa e 0,35 MPa, enquanto o ciclo mais frio opera entre 0,35 MPa e 0,12 MPa. Se a vazão no ciclo mais quente for igual a 0,5 mol/s, determine o seguinte:



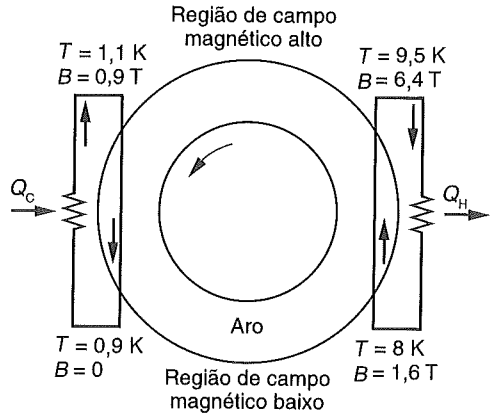
(a) Qual é a vazão no ciclo mais frio?
(b) Qual é a taxa de remoção de calor da unidade refrigerada?
(c) Qual é a potência de entrada necessária para os compressores?
(d) Qual é o COP?
(e) Compare o desempenho com o do ciclo do Problema 3.40.

3.43 Projete um sistema de refrigeração de compressão de vapor, com capacidade de resfriamento de 20 kW, para resfriar um sistema a −5°C. Você tem um reservatório a 20°C para o qual calor deve ser liberado. Fluidos de refrigeração, e suas respectivas, propriedades podem ser encontrados em http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.

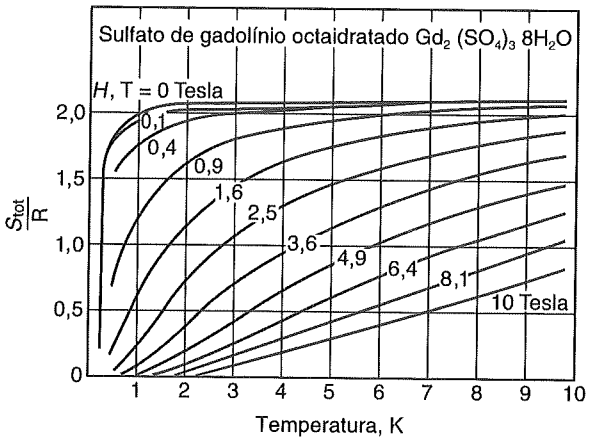
3.44 Modifique o sistema de refrigeração de compressão de vapor apresentado na Seção 3.9 para empregá-lo em um refrigerador de uso doméstico. Este sistema precisa refrigerar duas unidades: o congelador a −15°C e o compartimento principal a 5°C. Considere que a capacidade de refrigeração, Q_C, de cada compartimento seja igual. Você está limitado a um compressor e um condensador. Faça um esquema do processo e trace o diagrama *Ts* associado. Selecione um fluido de refrigeração apropriado e defina os estados do sistema. Fluidos de refrigeração e as suas propriedades podem ser encontrados em http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.

3.45 Considere um ciclo de refrigeração magnético reversível ideal, visto na figura ao final do problema. Um material de trabalho paramagnético em forma de aro gira entre um reservatório a temperatura alta e um reservatório a temperatura baixa. No reservatório a temperatura alta, o material de trabalho libera calor para dentro do reservatório quando é submetido a um campo magnético alto. À medida que o material de trabalho se move na direção do reservatório de baixa temperatura, o campo magnético diminui até tornar-se nulo. O processo de desmagnetização faz com que o fluido de trabalho absorva calor do reservatório a temperatura baixa. O material de trabalho é o sulfato de gadolínio octaidratado. No canto superior esquerdo da figura, o hélio entra no aro poroso à temperatura de 1,1 K e em um campo magnético de 0,9 tesla [T], sendo bombeado à medida que troca calor com o aro que se move. O aro absorve calor do hélio quando é desmagnetizado. A temperatura do hélio cai 0,2 K durante esse processo. O hélio absorve, então, uma quantidade de calor Q_C da carga e retorna à unida-

de trocadora de calor a 1,1 K. De modo semelhante, no canto inferior direito da figura, o hélio entra no aro poroso a 8 K e em um campo magnético de 1,6 T. O aro transfere calor para o hélio quando o material é magnetizado. A temperatura sobe para 9,5 K e o campo magnético sobe para 6,4 T.



Aproximadamente, quanto calor está sendo rejeitado para o reservatório frio? Quanto calor está sendo absorvido pelo reservatório quente? Calcule o coeficiente de performance para esse processo. Compare o valor numérico do COP com o de um ciclo de refrigeração convencional. Como o trabalho está sendo fornecido para executar o processo de refrigeração? Um diagrama *Ts* para o sulfato de gadolínio octaidratado é dado a seguir.



3.46 No Problema 2.4, você explicou por que uma tira de borracha grossa aquecia quando era esticada. Dê uma outra explicação no contexto da entropia. Esse processo pode ser considerado isentrópico.

3.47 Considere a oxidação de óxido cuproso a óxido cúprico, que está representada na seguinte reação:

$$2Cu_2O(s) + O_2(g) \leftrightarrow 4CuO(s)$$

Calcule Δs_{rxn}. Esta tarefa pode ser feita com o mesmo tipo de caminho descrito na Seção 2.6 para Δh_{rxn}. Você pode calcular os valores das entropias de formação, a partir dos dados contidos no Apêndice A.3, aplicando a seguinte relação:

$$\Delta s°f = \frac{\Delta h_f^\circ - \Delta g_f^\circ}{T}$$

Explique, por meio de argumentos físicos, o sinal de Δs_{rxn}. A formação do CuO viola a segunda lei da termodinâmica? Justifique.

3.48 O CdTe forma um composto semicondutor do tipo II-VI. Este sólido forma um monocristal bem ordenado em que os átomos de Cd e os átomos de Te se localizam em sítios distintos adjacentes um ao outro em uma rede cristalina. Calcule a entropia de mistura a partir de um estado inicial de 1 mol de

Cd sólido puro e 1 mol de Te sólido puro até um estado final de 1 mol de CdTe a temperatura e pressão constantes.

3.49 No seu livro *The Troubled Waters of Evolution*, Henry Morris diz:

> A Lei do Aumento da Entropia *é uma barreira impenetrável que nenhum mecanismo evolutivo até então sugerido pôde superar. Os conceitos de evolução e entropia se opõem e são mutuamente excludentes. Se o princípio da entropia é realmente uma lei universal, então a evolução é impossível.*

Este argumento é cientificamente razoável? Explique.

3.50 "A quadra" (o *four*) é uma das melhores mãos que você pode ter no pôquer. Você pode relacionar esta declaração ao conceito de entropia? Você diria que essa mão tem um valor alto de s?

3.51 O conceito de entropia foi desenvolvido no século XIX, de modo a estudar a eficiência da máquina a vapor, em grande parte pelo trabalho de Sadi Carnot, Rudolph Clausius e Lorde Kelvin. Entretanto, ele teve implicações mais amplas, muito além da área da engenharia, influindo no pensamento, na filosofia e na teologia na Europa do século XIX. Vá para a biblioteca ou acesse a Internet e encontre um tópico fora da área da engenharia no qual a entropia tenha um papel de destaque. Descreva-o em aproximadamente cem palavras e cite sua(s) fonte(s).

CAPÍTULO 4

Equações de Estado e Forças Intermoleculares

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 4, você deve ser capaz de:

- Dada uma substância química, identificar quais interações intermoleculares são significativas. Para diferentes substâncias, comparar qualitativamente os valores dos momentos de dipolo, polarizabilidades, interações intermoleculares, parâmetros ε e σ de Lennard-Jones e parâmetros a e b de van der Waals.
- Dadas duas das propriedades mensuráveis P, v e T, calcular o valor da terceira usando: uma equação de estado cúbica (por exemplo, van der Waals, Redlich–Kwong, Peng–Robinson), a equação de virial, gráficos/tabelas de compressibilidade generalizada e o programa ThermoSolver. Aplicar a equação de Rackett, o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica para encontrar os volumes molares de líquidos e sólidos.
- Identificar os componentes moleculares que contribuem para a energia interna. Descrever e ilustrar com exemplos as seguintes interações intermoleculares: cargas pontuais, dipolos, dipolos induzidos, interações de dispersão (London), forças repulsivas e efeitos químicos. Definir uma força de van der Waals e relacioná-la ao momento de dipolo e à polarizabilidade de uma molécula. Em suma, queremos relacionar, o máximo possível, o comportamento termodinâmico macroscópico com a sua origem molecular.
- Definir uma função potencial. Escrever as equações para o gás ideal, esfera rígida, potenciais de Sutherland e de Lennard–Jones e relacionar os seus termos com as interações intermoleculares.
- Estabelecer as hipóteses em nível molecular de um gás ideal. Descrever como os termos da equação de van der Waals flexibilizam essas hipóteses. Identificar como a forma geral das equações de estado cúbicas leva em conta, de maneira análoga, as interações atrativas e repulsivas.
- Enunciar o princípio dos estados correspondentes nos níveis molecular e macroscópico. Aplicar esse princípio para desenvolver expressões que permitam obter os parâmetros das equações de estado a partir dos dados das propriedades críticas de uma determinada substância. Descrever a necessidade do fator acêntrico e seu papel na elaboração de gráficos/tabelas de compressibilidade generalizada.
- Escrever as regras de mistura de van der Waals para os coeficientes a e b. Explicar sua forma funcional em termos de interações moleculares. Escrever as regras de mistura para os coeficientes de virial e para as propriedades pseudocríticas usando as regras de Kay. Aplicar essas regras de mistura para obter P, v ou T de uma mistura usando equações de estado ou gráficos/tabelas de compressibilidade generalizada.

▶ 4.1 INTRODUÇÃO

Motivação

As propriedades termodinâmicas intensivas que podem ser medidas experimentalmente são pressão, temperatura, volume molar e concentração. Para qualquer substância *pura*, somente duas propriedades intensivas são independentes; assim, podemos traçar graficamente uma "superfície" a partir de dados experimentais usando P, v e T como coordenadas, conforme foi feito na Seção 1.6. Alternativamente, podemos tabular os dados como é feito para a água nas tabelas de vapor (Seção 1.7). Entretanto, na resolução de problemas, em geral é inconveniente ter que utilizar gráficos ou tabelas para a determinação de valores numéricos (bem como coeficientes angulares para derivadas e áreas para integrais). Assim, procuramos propor uma equação que relacione essas variáveis mensuráveis através do ajuste de dados experimentais. Na linguagem da matemática, queremos uma equação da forma

$$f(P, v, T) = 0 \tag{4.1}$$

Tal equação é ajustada aos dados experimentais e é conhecida como uma **equação de estado**, uma vez que nos permite calcular a propriedade mensurável desconhecida a partir das duas que definem o estado. Equações de estado podem ser explícitas na pressão, ou seja,

$$P = f(T, v) \tag{4.2}$$

no volume molar,

$$v = f(T, P) \tag{4.3}$$

ou em termos do fator de compressibilidade adimensional, z,

$$z = \frac{Pv}{RT} = f(T, v) \tag{4.4a}$$

ou

$$z = \frac{Pv}{RT} = f(T, P) \tag{4.4b}$$

No desenvolvimento de uma equação de estado, o objetivo é propor uma equação que ajuste os dados experimentais o mais precisamente possível, tendo ou não uma fundamentação física que justifique a forma desta equação. Uma equação desse tipo é chamada de *constitutiva* (ao invés de uma equação *fundamental*, como a primeira lei). Quais são as outras equações constitutivas que você, como engenheiro químico, já estudou?

Na prática, existem na literatura centenas de equações analíticas dessa forma à escolha! Seria bastante cansativo (e impraticável) examinar todas elas para decidir quando usar uma determinada equação. Conseqüentemente, adotaremos um procedimento diferente. Começaremos com a equação de estado mais "amigável", o modelo de gás ideal. Depois de examinar suas limitações, exploraremos como podemos descrever os desvios do comportamento de gás ideal. Estudaremos os aspectos gerais das diferentes formas, bem como tentaremos desenvolver uma maneira intuitiva de determinar qual equação usar e quando a usar. Com esta finalidade, examinaremos as origens moleculares do comportamento das propriedades termodinâmicas macroscópicas. Um caminho perigoso, mas uma viagem com ricas recompensas!

O Gás Ideal

Como você bem sabe, a equação de estado mais comum é a equação do gás ideal. Pode ser escrita explicitamente para a pressão, em termos das propriedades intensivas v e T, como se segue:

$$P = \frac{RT}{v} \tag{4.5}$$

A equação do gás ideal apresenta a forma dada pela Equação (4.1), pois relaciona as variáveis mensuráveis P, T e v. A equação do gás ideal pode ser obtida diretamente da teoria cinética

dos gases para um gás que consiste em moléculas que são *esferas rígidas infinitesimalmente pequenas, que ocupam volume desprezível e que só exercem forças entre si através de colisões*. De modo mais conciso, as hipóteses do modelo de gás ideal são de que as moléculas:

1. Não ocupam *nenhum* volume
2. Não exercem *nenhuma* força intermolecular

Como veremos na Seção 4.2, a ausência de forças intermoleculares faz com que a energia interna seja independente da pressão. A energia interna depende somente da temperatura, ou seja, da energia cinética das moléculas. Logo,

$$u_{\text{gás ideal}} = f(\text{somente } T) \tag{4.6}$$

Quando a pressão tende a zero, todos os gases tendem ao comportamento de gás ideal.

▶ 4.2 FORÇAS INTERMOLECULARES

Energia (Molecular) Interna

A energia "das moléculas", ou energia interna, u, pode ser dividida em duas partes: *energia cinética molecular* e *energia potencial molecular*. A energia cinética resulta do movimento translacional, rotacional e vibracional das moléculas; em conseqüência, a energia cinética se manifesta através das **velocidades** das moléculas e está relacionada diretamente à variável mensurável temperatura pela estatística de Maxwell–Boltzmann. A energia potencial resulta da **posição** de um átomo, ou molécula, em relação aos outros átomos ou moléculas no sistema. Como vimos na Seção 2.6, um componente significativo da energia potencial molecular está relacionado com as ligações covalentes entre os átomos de uma *mesma* molécula. Nós nos referimos a esse tipo de energia potencial como energia potencial *intramolecular*. Quando essas ligações se rearranjarem em uma reação química, pode haver grandes variações na energia potencial molecular. Nesta seção, vamos examinar outro componente da energia potencial molecular, aquele que está relacionado às interações entre moléculas *diferentes* (ou átomos que não estão unidos covalentemente), a energia potencial *intermolecular*. Como a energia potencial intermolecular depende da posição, podemos relacioná-la diretamente à variável mensurável pressão. A uma temperatura constante, quando a pressão aumenta, a distância média entre as moléculas diminui, e as suas posições relativas, de uma molécula em relação a outra, tornam-se mais próximas. Em um gás ideal, não há nenhuma força intermolecular; assim, não importa a posição relativa das moléculas. Por conseguinte, a energia interna de um gás ideal é independente da pressão e depende *somente* da temperatura.

Desejamos flexibilizar o modelo do gás ideal de modo que possamos desenvolver equações de estado mais gerais. Para realizar essa tarefa, precisamos desenvolver uma relação entre a energia interna de um sistema e a distância entre as moléculas e suas orientações. Estamos especificamente interessados em um componente da energia interna, a energia potencial intermolecular. As interações intermoleculares entre as espécies originam-se da natureza eletrônica e quântica dos átomos. Um átomo pode ser visto como tendo um núcleo fixo, positivamente carregado, cercado por uma nuvem de elétrons carregados negativamente e relativamente móveis. Quando uma molécula estiver suficientemente próxima de outra molécula, a estrutura eletrônica de seus átomos pode originar forças atrativas e repulsivas. As forças atrativas incluem forças eletrostáticas entre cargas pontuais ou dipolos permanentes, forças de indução e forças de dispersão.

Uma vez que as interações intermoleculares resultam da natureza elétrica dos átomos, em geral é útil aplicar o conceito de campo elétrico ao discutir o efeito de uma determinada substância em um sistema. Lembre-se de que a intensidade do campo elétrico, $\vec{E}$, é definida como a força por unidade de carga exercida em uma carga de teste positiva, Q, presente no campo. Ela está relacionada ao negativo do gradiente de energia potencial molecular, Γ, por:

$$\vec{E} = \frac{F}{Q} = \frac{-\nabla\Gamma}{Q} \tag{4.7}$$

A intensidade do campo elétrico originado em uma determinada molécula é a mesma independentemente das espécies com que a molécula interage. O princípio da superposição

diz que o campo elétrico total no sistema é determinado pela soma vetorial dos campos elétricos individuais de todas as espécies em um sistema. Portanto, compreendendo o comportamento de uma única molécula, podemos quantificar sua contribuição para a energia do sistema macroscópico como um todo. A Equação (4.7) relaciona o campo elétrico, $\vec{E}$, com a força intermolecular, F, e a energia potencial intermolecular, Γ. Na discussão que se segue, utilizaremos todas essas grandezas, quando apropriado, para caracterizar as interações intermoleculares que fazem com que o sistema se afaste do comportamento de gás ideal.[1]

É importante ressaltar que não existe atualmente qualquer relação quantitativa direta entre a física molecular e a termodinâmica clássica, exceto em sistemas muito simples. Sendo assim, por que estamos estudando física molecular? Este tópico justifica o estudo por quatro razões:

1. Fortalecer nossa intuição sobre o comportamento não-ideal e o nosso julgamento sobre que equações de estado devemos usar.
2. Entender por que algumas relações matemáticas para $f(P, v, T)$ funcionam melhor do que outras.
3. Embora não exista uma conexão quantitativa entre a física molecular e a termodinâmica clássica, com o aumento da capacidade computacional dos computadores modernos e o desenvolvimento de técnicas como, por exemplo, teoria funcional da densidade e da simulação de Monte Carlo, essa conexão quantitativa pode ocorrer em breve.
4. Desenvolver "regras de mistura" para prever como as propriedades termodinâmicas de uma mistura dependem de sua composição. Esta habilidade nos permite estender dados de sistemas puros para misturas. Observe que, embora dados termodinâmicos para espécies puras sejam facilmente encontrados, a disponibilidade de dados para uma determinada mistura na qual você tenha interesse é menos provável, uma vez que existe um número infinito de permutações em uma mistura.

Forças Atrativas

Forças eletrostáticas

Interações eletrostáticas entre moléculas podem resultar das cargas líquidas de íons e também da separação permanente de cargas em espécies neutras. Nesta seção, examinaremos a natureza dessas interações.

Cargas Pontuais A interação eletrostática mais simples resulta da força de atração entre duas espécies com carga diferente de zero. Existem dois tipos de carga elétrica, positiva e negativa. Se duas espécies tiverem o mesmo tipo de carga, elas se repelem, enquanto espécies com cargas diferentes se atraem. Considere as espécies i e j com cargas positivas Q_i e Q_j, respectivamente, e que estão separadas por uma distância r. A força repulsiva resultante é ilustrada na Figura 4.1. Se o comprimento r é muito maior que o raio de i ou j, essas cargas podem ser consideradas *cargas pontuais*. Lembre-se da física básica que a força entre cargas pontuais é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre as cargas, ou seja:

$$F_{ij} = \frac{Q_i Q_j}{r^2} \quad \text{unidades CGS} \tag{4.8}$$

A Equação (4.8) está escrita para unidades CGS e é conhecida como lei de Coulomb. Veja o Apêndice D para a expressão equivalente à lei de Coulomb em unidades do SI. A energia potencial entre as espécies i e j é obtida rearranjando-se a Equação (4.7), e usando a expressão para a força dada pela Equação (4.8) temos

$$\Gamma_{ij} = -\int F_{ij} dr = \frac{Q_i Q_j}{r} \quad \text{unidades CGS} \tag{4.9}$$

[1]Sistemas de unidades para grandezas elétricas podem ser confusos. Dependendo do sistema de unidades, essas equações podem ter formas diferentes. As equações a seguir são escritas no sistema de unidades CGS em vez do SI.

As equações que estão assinaladas com "unidades CGS" são válidas *somente* para este sistema de unidades. Veja o Apêndice D para uma discussão adicional.

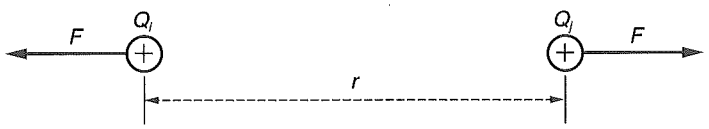


Figura 4.1 A repulsão coulombiana entre duas cargas pontuais iguais separadas por uma distância r.

O exame da Equação (4.9) mostra que a energia potencial é negativa para cargas opostas. Uma energia menor (mais negativa) indica um sistema mais estável, ou seja, uma força atrativa. Para cargas iguais, o potencial é positivo, indicando uma interação repulsiva. Em separações grandes ($r \rightarrow \infty$), o potencial tende a zero, indicando que as cargas pontuais não interagem.

O efeito de uma determinada carga pontual sobre as cargas vizinhas também pode ser visualizado em termos de campos elétricos. As linhas de campo elétrico para cargas pontuais positivas e negativas são mostradas na Figura 4.2. As linhas de campo representam "linhas de força" e apontam na direção em que uma carga de *teste* positiva se moveria se fosse colocada naquele campo. A densidade de linhas de campo é proporcional à força do campo; quanto mais próximas as linhas estiverem, mais forte o campo naquele ponto. O exame da Figura 4.2 mostra que uma carga de *teste* positiva se moveria para longe da carga pontual positiva à esquerda e na direção da carga pontual negativa à direita, e que a força exercida pelo campo cai quando a distância aumenta em relação à carga pontual. Estas observações qualitativas são consistentes com a relação analítica dada pela Equação (4.9). Se as "linhas de força", devidas ao campo elétrico, afetarem de forma significativa o comportamento macroscópico do sistema, as forças intermoleculares são importantes e não podemos mais tratar o sistema usando o modelo de gás ideal.

Cargas pontuais exercem forças fortes que diminuem de forma relativamente lenta com a distância. Não é comum existir uma carga líquida isolada na natureza, pois normalmente ela encontrará uma espécie com carga oposta com a qual se combinará. Porém, existem alguns exemplos em nível molecular, que incluem os seguintes:

1. *Sólidos iônicos* (*por exemplo, cristais* de NaCl) Sólidos iônicos são constituídos por íons carregados positivamente e negativamente localizados em uma rede cristalina. A energia de ligação do sólido resulta das forças atrativas entre os íons de cargas opostas, sendo dada pela Equação (4.9). Por exemplo, no sal de cozinha, NaCl, um íon sódio carregado positivamente, Na^+, é eletrostaticamente atraído pelos íons cloreto, Cl^-, carregados negativamente, que o cercam. No Problema 4.12, você calculará a força de ligação deste sólido iônico.
2. *Eletrólitos* (*por exemplo*, H_2SO_4 18 M) Existem cargas líquidas em soluções eletrolíticas e sais fundidos. Em um banho ácido de H_2SO_4, por exemplo, o H^+ e o SO_4^{2-} existem no líquido e exercem forças coulombianas. A estrutura polar da água permite que espécies carregadas sejam estabilizadas. A água forma uma nuvem eletrostática que blinda os íons uns dos outros. As interações eletrostáticas entre as espécies carregadas no seio

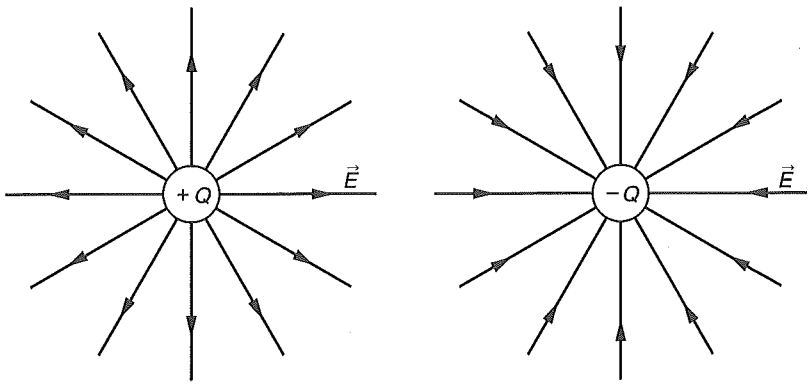


Figura 4.2 Linhas do campo elétrico devido a cargas pontuais positivas e negativas.

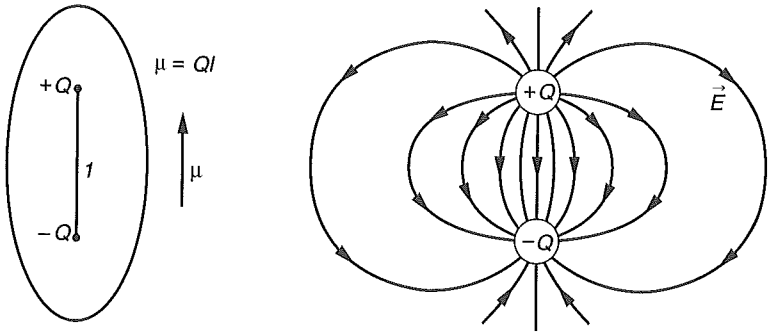


Figura 4.3 Representação esquemática da separação de carga que gera um dipolo elétrico. As linhas de campo elétrico estão esboçadas na direita da figura.

da solução eletrolítica formam um componente fundamental no comportamento de sistemas eletroquímicos.[2]

3. *Gases ionizados ou plasmas* Cargas pontuais existem em fase gasosa na forma de plasmas. Os plasmas existem em diversas formas, desde a ionosfera da Terra até os plasmas de descarga elétrica utilizados no processo de gravação (*etching*) para a deposição de filmes finos, na fabricação de circuitos integrados.

As propriedades termodinâmicas de cargas pontuais necessitam de uma atenção especial devido à existência de forças fortes de natureza elétrica, e não serão mais abordadas neste livro.

Dipolos Elétricos Embora não tenham uma carga líquida, algumas moléculas apresentam uma configuração que permite uma separação global de carga. Essas moléculas podem ser tratadas como um dipolo elétrico (dois pólos). Em um dipolo, há uma região de carga positiva ($+Q$) próxima a uma região de carga negativa ($-Q$). As magnitudes das cargas positiva e negativa são iguais. Um dipolo é ilustrado à esquerda da Figura 4.3. As linhas de campo elétrico associadas ao dipolo são mostradas à direita. Pode-se ver, a partir dessas linhas de campo, que dipolos podem exercer forças sobre outras espécies nas suas vizinhanças. A força do dipolo é caracterizada pelo momento de dipolo, μ, um vetor que aponta da carga negativa para a carga positiva. A magnitude do momento de dipolo é igual ao produto da magnitude da carga, Q, vezes a distância, l, que separa as cargas positiva e negativa. A unidade comum do momento de dipolo é o debye [D]:

$$\left[1\text{D} = 10^{-18}(\text{erg cm}^3)^{1/2}\right]$$

Momentos de dipolo costumam ser encontrados na natureza em nível molecular. Moléculas são formadas através de ligações covalentes entre os elétrons de valência dos seus átomos. Quando o compartilhamento de elétrons em uma ligação covalente for desigual, um átomo poderá aumentar sua densidade eletrônica à custa do átomo ao qual ele está unido. Por exemplo, considere uma molécula de HCl. A estrutura de Lewis é descrita na esquerda da Figura 4.4. Os elétrons de valência do átomo de cloro são representados por pontos, enquanto o elétron de valência do hidrogênio é indicado por um "x". A ligação nessa molécula é formada pelo compartilhamento de um elétron do cloro e um do hidrogênio. Porém, o Cl é altamente eletronegativo, pois precisa de um elétron para completar sua camada externa. Ele atrai o elétron do H muito mais fortemente do que o hidrogênio atrai o elétron do Cl. Assim, os elétrons não são igualmente compartilhados; na verdade, o elétron isolado do hidrogênio passa mais tempo próximo ao átomo de Cl que o elétron compartilhado do Cl próximo ao hidrogênio. O resultado é uma separação líquida de carga com o Cl obtendo uma carga líquida negativa e o H uma carga líquida positiva, como se descre-

[2]Para um tratamento do comportamento de íons em soluções eletroquímicas, veja J. O. M. Bockris e A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (New York: Plenum Press, 1970).

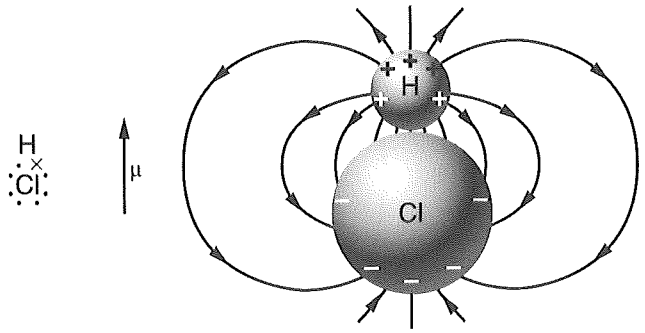


Figura 4.4 A estrutura de Lewis de uma molécula de HCl e as linhas de campo elétrico que partem do seu dipolo.

ve à direita da Figura 4.4. Esta separação de cargas resulta em um momento de dipolo permanente. No caso do HCl, a magnitude do momento de dipolo é em torno de 1,1 D. Moléculas diatômicas com átomos eletronegativos (F, Cl) e eletropositivos (Li, Na) têm momentos de dipolo elevados.

Moléculas diatômicas com átomos diferentes, tais como o HCl, sempre apresentam um certo grau de separação de carga; embora essa separação possa ser pequena. Assim, essas moléculas terão dipolos permanentes. Por outro lado, no caso de moléculas poliatômicas, com mais de dois átomos, temos que avaliar sua estrutura molecular para ver se existe um dipolo. Momentos de dipolo nessas moléculas são causados por distribuições eletrônicas assimétricas na molécula. Moléculas simétricas não têm nenhum momento de dipolo. Quanto maior a assimetria molecular, maior o momento de dipolo. Por exemplo, a nuvem eletrônica no CH_3Cl é atraída fortemente pelo Cl eletronegativo e possui um dipolo de 1,87 D. Por outro lado, o CH_4 é simétrico e não tem um momento de dipolo permanente. Há muitos outros exemplos moleculares de dipolos: H_2O, HF e assim por diante. Você poderia citar algum outro exemplo? O CO_2 terá um dipolo? Momentos de dipolo de várias moléculas representativas encontram-se na Tabela 4.1.

A interação de um dipolo com um dipolo vizinho é denominada interação dipolo–dipolo. Este tipo de interação pode conduzir a desvios no comportamento de gás ideal. A interação dipolo–dipolo depende da orientação relativa das moléculas. Porém, para relacionar esse tipo de força eletrostática ao comportamento macroscópico, temos que calcular a média levando em conta todas as orientações. Por exemplo, considere o caso de duas moléculas de HCl, uma nas proximidades da outra. Como mostra o campo elétrico do dipolo descrito na Figura 4.4, cada HCl pode exercer uma força elétrica sobre o seu vizinho. A parte inferior da Figura 4.5 ilustra dipolos nos dois limites extremos de orientação. Na configuração de menor energia, o lado negativo de um dipolo está alinhado próximo ao lado positivo do outro. Isto conduz a uma atração eletrostática, como se descreve na Figura 4.5. Por outro lado, na configuração de maior energia, os lados dos dipolos com a mesma carga se alinham, conduzindo a uma repulsão eletrostática. Os dipolos podem assumir qualquer orientação entre os dois limites considerados. Se a orientação dos dois dipolos fosse completamente aleatória, a força média seria zero, posto que as orientações atrativas e repulsivas ocorreriam com a mesma freqüência. Entretanto, como a parte superior da Figura 4.5 mostra, os dipolos moleculares em gases e líquidos estão livres para rodar. Esse movimento permite que as interações atrativas de menor energia, favorecidas energeticamente, ocorram com maior freqüência, à medida que os dipolos tendem a girar para se alinharem. Por outro lado, a energia térmica conduz a uma orientação aleatória dos dipolos. O "balanço" entre esses dois efeitos pode ser quantificado de acordo com o fator de Boltzmann, $e^{-\Gamma/(kT)}$. Assim, a razão entre o número de dipolos em dois estados quaisquer, N_1 e N_2, está relacionada com as suas diferenças de energia potencial e com a temperatura através de:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\left[(\Gamma_1 - \Gamma_2)/(kT)\right]} \tag{4.10}$$

TABELA 4.1 Momentos de Dipolo, Polarizabilidades e Potenciais de Ionização

Molécula	μ [D]	α [$cm^3 \times 10^{25}$]	I [eV]
H_2	0	8,19	15,42
He	0	2,06	24,59
N_2	0	17,7	15,58
O_2	0	16	12,07
Ne	0	3,97	21,56
Cl_2	0	46,1	11,5
Ar	0	16,6	15,76
Kr	0	25,3	14
Xe	0	41,1	12,13
HF	1,91	5,1	16,03
HCl	1,08	26,3	12,74
HBr	0,8	36,1	11,68
HI	0,42	54,5	10,39
H_2O	1,85	14,8	12,62
H_2S	0,9	37,8	10,46
CH_3OH	1,7	32,3	10,84
NH_3	1,47	22,2	10,07
NO	0,2	17,4	9,26
N_2O	0,2	30	12,89
SF_6	0	44,7	15,32
SO_2	1,63	38,9	12,35
CH_4	0	26	12,61
CH_3F	1,85	26,1	12,5
CH_3Cl	1,87	45,3	11,26
CH_3Br	1,81	55,5	10,54
CH_2F_2	1,97	27,3	12,71
CH_2Cl_2	1,8	64,8	11,33
CHF_3	1,65	28	13,86
$CHCl_3$	1,1	85	11,37
CF_4	0	28,5	16
$CFCl_3$	0,45	82,4	11,68
CCl_4	0	105	11,47
CO	0,12	19,8	14,01
CO_2	0	26,3	13,78
CS_2	0	87,4	10,07
C_2H_6	0	44,7	11,52
C_2H_4	0	42,2	10,51
C_2H_2	0	34,9	11,4
C_3H_8	0	62,9	10,94
HCN	3	25,9	13,6
$(CN)_2$	0,2	50,1	13,37
CH_3OCH_3	1,7	51,6	10,02
$(CH_2)_3$	0,4	56,4	9,86
$CH_3(CO)CH_3$	2,9	63,3	9,7
C_6H_6	0	104	9,24
C_6H_5Cl	1,69	122,5	9,07
$C_6H_5NO_2$	4	129,2	9,94
o-$C_6H_4Cl_2$	2,5	141,7	9,06
m-$C_6H_4Cl_2$	1,72	142,3	9,1

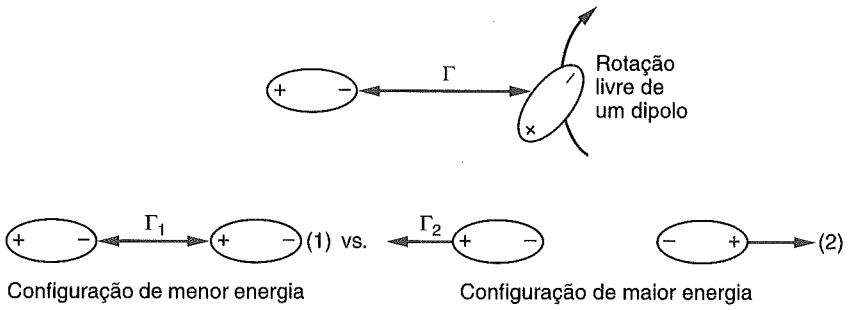


Figura 4.5 Diferentes orientações possíveis de um par dipolo–dipolo elétrico girando livremente.

Da Equação (4.10) conclui-se que mais dipolos se alinharão em orientações de menor energia. Calculando a energia potencial média da interação dipolo–dipolo entre as espécies i e j para todas as possíveis orientações, obtemos a seguinte expressão:

$$\overline{\Gamma}_{ij} = -\frac{2}{3}\frac{\mu_i^2\mu_j^2}{r^6 kT} \text{ unidades CGS} \tag{4.11}$$

sendo $\overline{\Gamma}$ a energia potencial média da interação dipolo–dipolo. A energia potencial entre dipolos tem uma dependência de $1/r^6$ com a posição, de modo que ela diminui muito mais rapidamente com a distância do que a interação coulombiana. Ela também é proporcional ao quadrado do momento de dipolo de cada espécie. O termo (kT) no denominador advém do fato de estarmos calculando um valor médio. A temperaturas mais altas, as orientações são distribuídas mais aleatoriamente e a força atrativa diminui.

Além dos dipolos permanentes, as espécies podem exibir termos de ordem mais alta na expansão multipolar, como quadrupolos (quatro pólos), octopolos (oito pólos) ou multipolos de ordem superior. Porém, esses termos de ordem mais alta não afetam de modo mensurável o comportamento das propriedade macroscópicas.

Forças de Indução

A indução tem origem quando o campo elétrico de um dipolo afeta a estrutura elétrica do seu vizinho. Visto que os elétrons negativamente carregados têm liberdade de movimento em torno do átomo, os elétrons na molécula i podem ser deslocados devido a um dipolo vizinho, a molécula j. Esse deslocamento "induz" a separação de carga na molécula i, provocando a formação de um dipolo. Conseqüentemente, i e j são atraídas uma pela outra. Este fenômeno é denominado **indução**. Dipolos podem ser induzidos em espécies tanto polares como apolares. Como exemplo, consideremos o efeito do campo elétrico do dipolo do HCl sobre um átomo de Ar próximo a ele. Na ausência de influência externa, o Ar não tem qualquer separação de carga líquida. Porém, como mostra a Figura 4.6, os elétrons no Ar respondem ao campo do dipolo do HCl. Lembre-se de que as linhas de campo elétrico mostram a direção na qual uma carga de teste positiva seguirá. Em conseqüência, os elétrons negativamente carregados serão atraídos para o topo do átomo de Ar na Figura 4.6, formando um dipolo induzido. O dipolo induzido no Ar será, então, atraído pelo dipolo permanente do HCl.

Como a natureza da indução é igual a uma atração dipolo–dipolo, também esperamos para a indução uma dependência de $1/r^6$. Novamente, a magnitude da indução depende da orientação do dipolo j. A média da energia potencial entre um dipolo induzido i e o dipolo permanente j, para todas as orientações, é dada por:

$$\overline{\Gamma}_{ij} = -\frac{\alpha_i\mu_j^2}{r^6} \text{ unidades CGS} \tag{4.12}$$

sendo α a polarizabilidade da molécula j.

A **polarizabilidade** é um parâmetro que caracteriza a facilidade com que a nuvem eletrônica de uma molécula pode ser deslocada pela presença de um campo elétrico. Um deslocamento maior induz um dipolo mais forte. Os elétrons se posicionam ao redor do núcleo positivamente carregado de um átomo. Como os elétrons de valência de átomos maiores estão

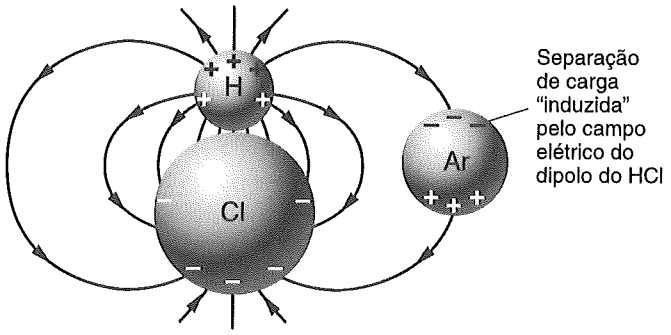


Figura 4.6 A indução de um dipolo no argônio devido ao campo elétrico do dipolo do HCl.

mais afastados do núcleo, eles estão mais fracamente presos e o átomo é mais polarizável. Assim, em geral, quanto maior o átomo, maior o valor de α. A polarizabilidade também é aproximadamente aditiva; ou seja, o valor da polarizabilidade é mais ou menos proporcional ao número de átomos. Por exemplo, o ozônio, O_3, tem aproximadamente 1,5 vez a polarizabilidade do oxigênio, O_2, uma vez que a razão entre os átomos de oxigênio é de 3:2. Uma estimativa grosseira da polarizabilidade de uma molécula pode ser obtida somando-se a polarizabilidade de todos os átomos na molécula.[3] Logo, moléculas com mais átomos têm maior polarizabilidade. A Tabela 4.1 mostra as polarizabilidades de várias moléculas representativas.

Forças de Dispersão (Forças de London)

Moléculas apolares, como o N_2 e o O_2, apresentam forças de atração que as levam a condensar e solidificar a temperaturas suficientemente baixas. Elas não têm um momento de dipolo e as espécies puras não estão sujeitas a interações dipolo–dipolo e de indução. As interações entre moléculas apolares resultam de um terceiro tipo de interação: as forças de dispersão (ou forças de London). Dispersão é inerentemente um fenômeno mecânico-quântico; precisaríamos entender a eletrodinâmica quântica para desenvolver um modelo rigoroso de dispersão. Porém, pode ser vista "classicamente" da seguinte maneira: moléculas apolares só são realmente apolares quando se faz a média temporal da nuvem eletrônica. Em um determinado "instante" no tempo, a molécula tem um momento de dipolo instantâneo. As forças de dispersão resultam da assimetria instantânea da nuvem eletrônica que envolve um núcleo. O momento de dipolo instantâneo induz um dipolo em uma molécula vizinha, fazendo surgir uma força atrativa. Usando a mecânica quântica e a teoria da perturbação, London desenvolveu a seguinte expressão para a energia de atração entre as moléculas simétricas i e j:

$$\Gamma_{ij} \approx -\frac{3}{2}\frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6}\left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j}\right) \quad \text{unidades CGS} \tag{4.13}$$

sendo I o primeiro potencial de ionização, ou seja, a energia necessária para a seguinte reação: $M \rightarrow M^+ + e$. Os potenciais de ionização de algumas substâncias comuns são apresentados na Tabela 4.1. Essas interações entre "dipolos instantâneos" também têm uma dependência de $1/r^6$ com a distância. E também dependem da polarizabilidade de cada espécie envolvida, pois o alcance do dipolo instantâneo está relacionado com a maior ou menor intensidade com que o núcleo mantém os elétrons de valência; semelhantemente, a indução na molécula vizinha depende da sua polarizabilidade. Embora a Equação (4.13) tenha sido desenvolvida para espécies apolares, moléculas polares também estão sujeitas a interações de dispersão.

[3]Uma abordagem mais precisa consiste em associar a polarizabilidade ao tipo e ao número de ligações covalentes em uma molécula. Valores para a contribuição de vários tipos de ligação (por exemplo, C—C, C=C, C—H, N—H, C–Cl, etc.) e grupos moleculares (por exemplo, C—O—H, C=O, C—O—C, etc.) podem ser encontrados em J. O. Hirshfelder, C. F. Curtiss e R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (New York: Wiley, 1954).

A explicação clássica dada anteriormente para a dispersão nos levaria a acreditar que a dispersão seja uma força relativamente pequena. Entretanto, como na maioria das vezes, nossa intuição clássica é confrontada pela mecânica quântica. De fato, as *forças de dispersão têm magnitudes surpreendentemente grandes*, como veremos nos Exemplos 4.1 e 4.2.

As forças dipolo–dipolo, de indução e de dispersão são de modo geral chamadas de forças de van der Waals. A energia potencial intermolecular para cada uma dessas interações decai com a sexta potência da distância. Assim, todas as três interações de van der Waals são da forma:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{C_6}{r^6} \tag{4.14}$$

A magnitude da constante C_6 é proporcional à intensidade da força atrativa. O subscrito "6" indica que o potencial decai com a sexta potência da distância.

▶ EXEMPLO 4.1
Comparação das Forças de van der Waals para Substâncias Puras

Compare, da melhor forma possível, a intensidade das interações dipolo–dipolo, de indução e de dispersão para cada uma das seguintes substâncias, a 298 K: H_2O, NH_3, CH_4, CH_3Cl, CCl_4. Discuta os resultados.

SOLUÇÃO O momento de dipolo, μ, a polarizabilidade, α, e a energia de ionização, I, podem ser obtidos da Tabela 4.1. Eles estão resumidos na Tabela E4.1. Com esses parâmetros moleculares, podemos determinar de forma aproximada os potenciais dipolo–dipolo, de indução e de dispersão. Colocando as Equações (4.11), (4.12) e (4.13) na forma da Equação (4.14), para qualquer substância pura i, obtemos:

$$\text{dipolo–dipolo:} \quad (C_6)_{\text{dipolo–dipolo}} = \frac{2}{3}\frac{\mu_i^4}{kT} \text{ unidades CGS} \tag{E4.1A}$$

$$\text{indução:} \quad (C_6)_{\text{indução}} = 2\alpha_i\mu_i^2 \text{ unidades CGS} \tag{E4.1B}$$

$$\text{dispersão:} \quad (C_6)_{\text{dispersão}} \approx \frac{3}{4}\alpha_i^2 I_i \text{ unidades CGS} \tag{E4.1C}$$

Observe que a Equação (E4.1B) está multiplicada por 2, pois cada uma das substâncias em uma interação de dois corpos pode induzir um dipolo em sua vizinha. A Equação (E4.1C) é rigorosamente válida somente para as moléculas simétricas CH_4 e CCl_4. Porém, admitimos que ela fornece uma estimativa válida para as outras três substâncias. A interação total de van der Waals é dada por

$$C_6 = (C_6)_{\text{dipolo–dipolo}} + (C_6)_{\text{indução}} + (C_6)_{\text{dispersão}} \tag{E4.1D}$$

Os valores de C_6 calculados através das Equações (E4.1D), (E4.1A), (E4.1B) e (E4.1C), para cada uma das cinco substâncias, encontram-se na Tabela E4.1.

Embora seja apolar, o CCl_4 exibe a maior força intermolecular, aproximadamente cinco vezes maior que o fortemente polar CH_3Cl. Tal magnitude deve-se à grande polarizabilidade associada aos quatro átomos de Cl no CCl_4. *É curioso notar quão intensas as forças de dispersão podem ser*! Embora a água tenha quase o mesmo tamanho que a amônia ou o metano, ela desvia-se mais facilmente do comportamento ideal devido tanto à sua estrutura mais polar quanto às interações dipolo–dipolo. Porém, o CH_3Cl, que tem um momento de dipolo semelhante ao da água, mostra interações de van der Waals muito maiores (o valor de C_6 é mais do que o dobro), pois essa molécula maior é polarizada com mais facilidade e, por conseguinte, tem uma interação de dispersão maior. ◀

TABELA E4.1 Interações de van der Waals Relativas para as Substâncias do Exemplo 4.1

Molécula	μ [D]	α [cm^3 × 10^{25}]	I [eV]	C_6 × 10^{60} [erg cm^6]	$(C_6)_{\text{dipolo–dipolo}}$	$(C_6)_{\text{indução}}$	$(C_6)_{\text{dispersão}}$
H_2O	1,85	14,8	12,62	233	190	10	33
NH_3	1,47	22,2	10,07	145	76	10	60
CH_4	0	26	12,61	102	0	0	102
CH_3Cl	1,87	45,3	11,26	507	198	32	277
CCl_4	0	105	11,47	1517	0	0	1517

▶ EXEMPLO 4.2
Magnitude dos Potenciais de van der Waals em uma Mistura

Considere uma mistura de Ar e HCl. Faça a previsão da importância relativa das interações de van der Waals para as interações de "dois corpos" diferentes na mistura. Compare as interações entre espécies distintas ao que é obtido a partir da predição que usa a média geométrica das interações entre espécies iguais.

SOLUÇÃO Em uma mistura binária, há três possíveis interações: Ar–Ar, HCl–HCl e Ar–HCl. As interações entre espécies iguais, Ar–Ar e HCl–HCl, podem ser encontradas usando-se a mesma aproximação adotada no Exemplo 4.1. Assim, as Equações (E4.1A) até (E4.1D) são usadas. Para a interação de Ar–HCl, podem ser usadas as Equações (4.11), (4.12) e (4.13), obtendo-se

$$(C_6)_{\text{dipolo–dipolo}} = \frac{2}{3}\frac{\mu_{\text{Ar}}^2 \mu_{\text{HCl}}^2}{kT} \quad \text{unidades CGS}$$

$$(C_6)_{\text{indução}} = \alpha_{\text{Ar}}\mu_{\text{HCl}}^2 + \alpha_{\text{HCl}}\overset{0}{\cancel{\mu_{\text{Ar}}^2}} \quad \text{unidades CGS}$$

e

$$(C_6)_{\text{dispersão}} = \frac{3}{2}\alpha_{\text{Ar}}\alpha_{\text{HCl}}\left(\frac{I_{\text{Ar}}I_{\text{HCl}}}{I_{\text{Ar}} + I_{\text{HCl}}}\right) \quad \text{unidades CGS}$$

Novamente, a interação de van der Waals total é dada por

$$C_6 = (C_6)_{\text{dipolo–dipolo}} + (C_6)_{\text{indução}} + (C_6)_{\text{dispersão}}$$

Os valores de C_6 obtidos a partir destas equações são mostrados na Tabela E4.2. A magnitude da interação entre as espécies distintas, Ar–HCl, situa-se entre as correspondentes interações de espécies iguais. Freqüentemente, a magnitude da interação entre espécies distintas é estimada através da média geométrica das interações entre espécies iguais. Neste caso obteríamos

$$(C_6)_{\text{Ar–HCl}} = \sqrt{(C_6)_{\text{Ar–Ar}}(C_6)_{\text{HCl–HCl}}} = 83 \times 10^{-60}[\text{erg/cm}^6]$$

Este valor difere de 9% daquele que é dado na Tabela E4.2. Em todos os casos, a interação de dispersão é a maior. ◀

▶ EXEMPLO 4.3
Predição da Intensidade Relativa das Forças de van der Waals com Base na Estrutura Molecular

Considere as seguintes moléculas: CCl_4, CF_4, $SiCl_4$. Organize-as em termos da força atrativa de van der Waals total, C_6, do maior valor para o menor. Explique sua escolha através de argumentos moleculares.

SOLUÇÃO Os parâmetros moleculares para o $SiCl_4$ não são dados na Tabela 4.1. Porém, podemos usar argumentos moleculares qualitativos para resolver este problema. Em geral, interações atrativas incluem forças de dispersão, dipolo–dipolo e forças de indução. Todas as três moléculas listadas — CCl_4, CF_4, $SiCl_4$ — são apolares e, portanto, exibem somente forças de dispersão. A magnitude dessas forças está relacionada com a polarizabilidade, a, dessas moléculas. Cada átomo do CF_4 está na segunda linha da tabela periódica. No $SiCl_4$ cada átomo está na terceira linha. Assim, os elétrons de valência no CF_4 são mantidos mais firmemente pelo núcleo (menos "espalhados"), de modo que esta molécula tem as menores forças de dispersão. Por outro lado, os elétrons no $SiCl_4$, por estarem mais afastados do núcleo, são mais facilmente polarizados. Assim, espera-se que, para estas moléculas:

$$(C_6)_{SiCl_4} > (C_6)_{CCl_4} > (C_6)_{CF_4}$$ ◀

TABELA E4.2 Magnitudes Relativas das Forças Atrativas entre Moléculas Diferentes

Molécula–Molécula	$C_6 \times 10^{60}$ [erg cm^6]	$(C_6)_{\text{dipolo–dipolo}}$	$(C_6)_{\text{indução}}$	$(C_6)_{\text{dispersão}}$
Ar–Ar	52	0	0	52
HCl–HCl	134	22	6	106
Ar–HCl	76	0	2	74

Funções de Potenciais Intermoleculares e Forças Repulsivas

Para explicar o comportamento não-ideal dos gases, queremos descrever a dependência da energia potencial intermolecular com a distância entre as moléculas. Uma função ou um gráfico da energia potencial contra a separação molecular é chamada de *função potencial*. A função potencial é, fundamentalmente, o que determina como a energia interna de um gás depende da pressão. Há muitos modelos de funções potenciais que são usados para obter uma relação aproximada entre a energia intermolecular e a posição. Esses modelos incluem tanto as interações atrativas quanto as repulsivas. Para moléculas sem carga líquida, as forças atrativas podem ser descritas pelas forças de van der Waals previamente discutidas. Abordaremos, agora, duas maneiras distintas para estimar a contribuição das forças repulsivas e obter as respectivas funções potenciais.

O Modelo de Esferas Rígidas e o Potencial de Sutherland

As forças repulsivas entre as moléculas resultam dos seus tamanhos finitos. No modelo mais simples, o modelo de esferas rígidas, considera-se que as moléculas são esferas rígidas finitas de diâmetro σ. Nessas condições, as moléculas comportam-se como bolas de bilhar; ao se aproximarem fisicamente, elas colidem umas com as outras e se repelem. Portanto, o potencial entre um par de moléculas é nulo até que os diâmetros das duas moléculas se toquem e, nesse momento, o potencial aumenta infinitamente. Matematicamente, a função potencial é descrita por

$$\Gamma = \begin{cases} 0 & \text{para } r > \sigma \\ \infty & \text{para } r \leq \sigma \end{cases} \tag{4.15}$$

Um gráfico da função potencial para o modelo de esferas rígidas é apresentado na Figura 4.7*a*.

O modelo de Sutherland adiciona o termo atrativo de van der Waals, proporcional a r^{-6}, ao modelo de esferas rígidas. Portanto, a função potencial é descrita matematicamente por

$$\Gamma = \begin{cases} \dfrac{-(C_6)}{r^6} & \text{para } r > \sigma \\ \infty & \text{para } r \leq \sigma \end{cases} \tag{4.16}$$

O modelo de Sutherland está ilustrado na Figura 4.7*b*. O potencial de Sutherland leva em conta as forças atrativas e repulsivas; porém, há uma descontinuidade exatamente em $r = \sigma$.

Como que seria o modelo do gás ideal nos gráficos representados na Figura 4.7?

O Potencial de Lennard-Jones

Na realidade, as moléculas não são rígidas; ao contrário, estão unidas por nuvens de elétrons difusas. Interações repulsivas ocorrem quando as moléculas se aproximam tanto que suas nuvens eletrônicas se sobrepõem, conduzindo a repulsão coulombiana bem como a uma

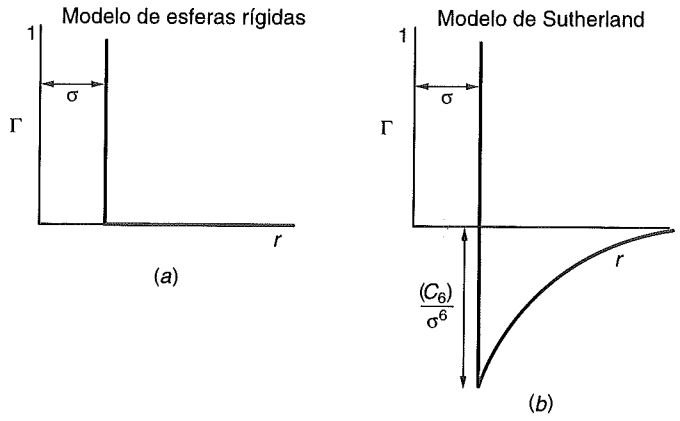


Figura 4.7 Funções potenciais. (*a*) Modelo de esferas rígidas; (*b*) modelo de Sutherland.

possível violação do princípio de exclusão de Pauli. Esse efeito faz com que ocorra uma repulsão violenta entre duas moléculas. A mecânica quântica diz que a repulsão deve ter uma dependência exponencial com a posição, uma vez que as funções de onda atômicas diminuem exponencialmente com o aumento da distância. Entretanto, é mais conveniente representar o potencial repulsivo através de uma expressão empírica, conhecida como lei do inverso da potência, que tem a seguinte forma:

$$\Gamma_{ij} = \frac{(C_n)}{r^n} \qquad \text{onde } 8 < n < 16 \tag{4.17}$$

sendo C_n uma constante proporcional à magnitude da força repulsiva que diminui com o inverso da separação elevada à potência n. Considerando-se tanto as forças atrativas de van der Waals quanto os efeitos quânticos (repulsivos), chega-se à seguinte expressão para a energia potencial molecular:

$$\Gamma_{ij} = \frac{(C_n)}{r^n} - \frac{(C_6)}{r^6} \tag{4.18}$$

A parte atrativa é negativa, uma vez que diminui a energia, enquanto a parte repulsiva é positiva, contribuindo para um aumento da energia.

Lennard-Jones verificou que uma forma matematicamente conveniente da Equação (4.18) é obtida se $n = 12$. Tal expressão é conhecida como função potencial de Lennard-Jones:

$$\Gamma = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{4.19}$$

onde $$C_{12} = 4\varepsilon\sigma^{12} \quad \text{e} \quad C_6 = 4\varepsilon\sigma^6$$

Um gráfico da função potencial de Lennard-Jones é dado na Figura 4.8. Os parâmetros ε e σ podem ser interpretados fisicamente como um parâmetro de energia e um parâmetro de distância, respectivamente. Conforme ilustra a Figura 4.8, o parâmetro de energia, ε, é dado pela profundidade do poço de potencial, enquanto o parâmetro de distância, σ, é dado pela distância em que os potenciais atrativos e repulsivos são iguais e é característico do tamanho da molécula. Alguns valores típicos dos parâmetros de Lennard-Jones são dados na Tabela 4.2.[4] O parâmetro de distância, σ, aumenta com o tamanho molecular e o parâmetro de energia, ε, acompanha a magnitude da interação de van der Waals.

Os gráficos das funções potenciais de Lennard-Jones para O_2, Cl_2 e C_6H_6 podem ser vistos na Figura 4.9*a*. Essas espécies são todas apolares; as únicas forças atrativas de van der Waals são de dispersão. Assim, seus potenciais de interação dependem somente da distância

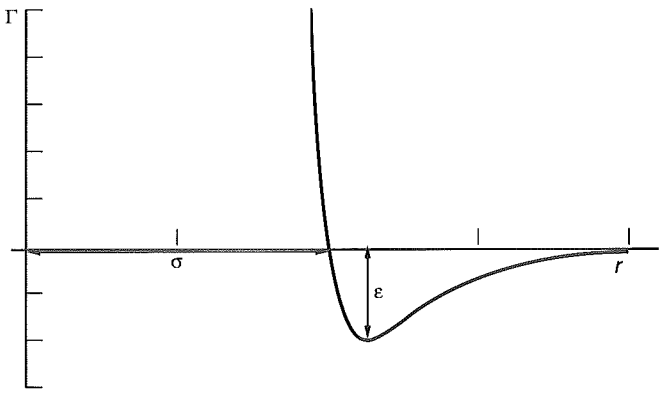


Figura 4.8 Gráfico do potencial de Lennard–Jones como função da distância entre as moléculas.

[4]A partir de Hirshfelder et al., *Molecular Theory of Gases and Liquids*.

TABELA 4.2 Parâmetros de Lennard–Jones para Várias Substâncias

Gás	ε/k (K)	σ(Å)
He	10,2	2,58
H_2	35,7	2,94
C_2H_4	205	4,23
C_6H_6	440	5,27
F_2	112	3,65
Cl_2	307	4,62
O_2	101	3,5
N_2	86	3,7
CCl_4	327	5,88
CH_4	137	3,8
Ne	31,6	2,8
Ar	120	3,4
Xe	229	4,1
CH_3OH	507	3,6
SO_2	252	4,3

de separação entre duas moléculas, não das suas orientações relativas. A contribuição relativa das interações atrativas e repulsivas nessas três espécies é aproximadamente proporcional ao tamanho; ou seja, à medida que o tamanho da espécie aumenta, as forças atrativas tornam-se proporcionalmente maiores. Essas espécies são consideradas moléculas *simples*. Para comparação, as funções potenciais de Lennard-Jones do CH_3OH e do SO_2 estão incluídas com as três espécies simples na Figura 4.9*b*. O CH_3OH tem uma força atrativa muito maior em comparação com seu tamanho — provavelmente devido à sua estrutura polar. Além disso, sua estrutura polar conduz a uma dependência com a orientação de um CH_3OH em relação ao outro. Assim, as interações dessa espécie são inerentemente mais "complexas". Uma função potencial mais precisa incluiria a orientação como uma variável. A função potencial descrita na Figura 4.9*b* é uma aproximação da média de todas as orientações que uma molécula de metanol pode ter em relação a uma outra molécula. Dizemos que o CH_3OH pertence a uma *classe* diferente. O SO_2 tem interações repulsivas grandes, mas forças atrativas relativamente fracas.

Princípio dos Estados Correspondentes

Queremos, agora generalizar o tratamento das interações intermoleculares que conduzem ao comportamento não-ideal dos gases. Inicialmente consideraremos moléculas apolares. A análise da Figura 4.9*a* sugere que, se tornarmos o potencial intermolecular adimensional, obteremos uma expressão universal válida para todas as moléculas apolares. A habilidade em

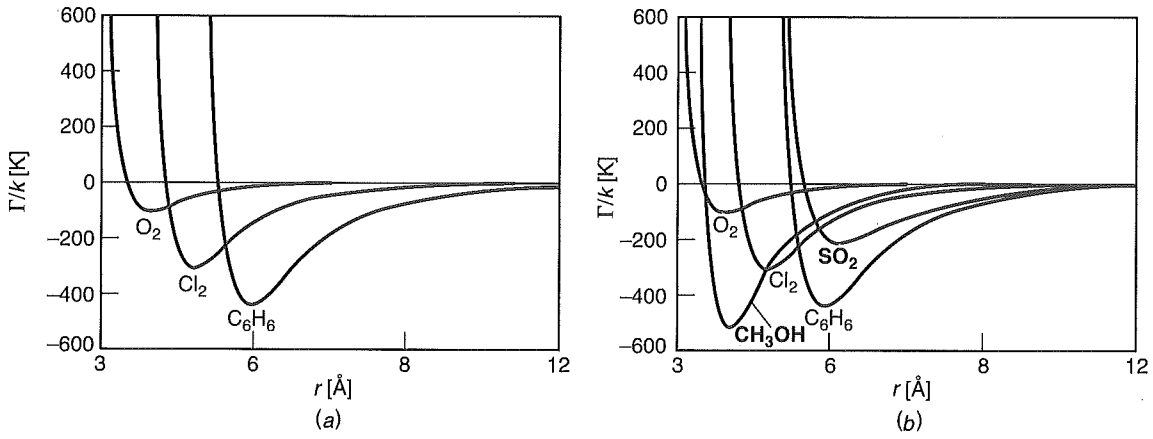


Figura 4.9 Comparação do potencial de Lennard–Jones para (*a*) três moléculas diferentes e (*b*) cinco moléculas diferentes.

adimensionalizar adequadamente as interações intermoleculares conduz ao *princípio dos estados correspondentes*:

A energia potencial adimensional é a mesma para todas as espécies.

Na forma quantitativa, ele estabelece uma função universal que se aplica a todas as espécies se dividirmos a energia potencial pelo parâmetro de energia e a distância entre as moléculas pelo parâmetro de tamanho. Portanto, podemos escrever

$$\mathbf{F}\left(\frac{\Gamma_{ii}}{\varepsilon_i}, \frac{r}{\sigma_i}\right) = 0 \tag{4.20}$$

A Equação (4.20) não é restrita à função potencial de Lennard-Jones, mas nos diz que a energia potencial adimensional é alguma função universal da distância adimensional.

Podemos estender o princípio dos estados correspondentes às propriedades termodinâmicas macroscópicas. Desta forma, podemos escrever uma equação de estado geral, que se aplica a todas as espécies, se adimensionalizarmos as propriedades mensuráveis P, v e T adequadamente. Van der Waals reconheceu que, para uma determinada substância, era conveniente dividir os valores dessas propriedades pelos valores correspondentes no ponto crítico da substância. O ponto crítico representa um estado único, estabelecido pelas interações intermoleculares características de uma determinada substância. Assim, podemos construir um sistema de coordenadas "reduzidas" com as três relações adimensionais dadas a seguir:[5]

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \qquad P_r = \frac{P}{P_c}, \qquad \text{e} \qquad v_r = \frac{v}{v_c} \tag{4.21}$$

O princípio dos estados correspondentes estabelece a existência de uma função universal idêntica (ou seja, que tem a mesma forma e as mesmas constantes) para *todas* as substâncias:

$$\mathbf{F}\left(\frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}, \frac{v}{v_c}\right) = 0 \tag{4.22}$$

Alternativamente, uma das relações adimensionais poderia ser o fator de compressibilidade, z. Assim,

$$z = \frac{Pv}{RT} = \mathbf{F}\left(\frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}\right) \tag{4.23}$$

A Equação (4.23) corresponde à versão macroscópica do princípio dos estados correspondentes:

Todos os fluidos à mesma temperatura reduzida e pressão reduzida têm o mesmo fator de compressibilidade.

A discussão anterior tomou por base o caso de moléculas apolares. A Figura 4.9*b* ilustra que, devido à natureza particular das interações intermoleculares presentes, existem diferentes classes de moléculas. Por exemplo, o CH_3OH, com seu momento de dipolo forte, comporta-se diferentemente das espécies apolares representadas na Figura 4.9*a*. O princípio dos estados correspondentes pode ser aprimorado se agruparmos as moléculas de acordo com a classe e assegurarmos que, dentro de uma mesma classe, as interações intermoleculares mantêm uma certa proporção. Para alcançar esse objetivo, introduzimos um terceiro parâmetro característico da classe à qual as moléculas pertencem. Há muitos modos de se introduzir um parâmetro para classes de moléculas; exploraremos somente um — o fator acêntrico de Pitzer, ω. Este caracteriza quanto uma molécula não é esférica, atribuindo-lhe, assim, uma classe. A definição de ω é razoavelmente arbitrária:

$$\omega \equiv -1 - \log_{10}[P^{\text{sat}}(T_r = 0{,}7)/P_c], \tag{4.24}$$

[5] P_c, T_c e v_c não são independentes, uma vez que apenas duas variáveis são necessárias para fixar o estado no ponto crítico. Assim, as versões moleculares e macroscópicas do princípio dos estados correspondentes têm dois parâmetros adimensionais independentes.

sendo $P^{sat}(T_r = 0{,}7)$ a pressão de saturação a uma temperatura reduzida de 0,7. Esta definição para um terceiro parâmetro é conveniente, pois fornece um valor igual a zero para os fluidos simples Ar, Kr e Xe. Além disso, outros fluidos têm valores positivos menores do que 1. Uma vez que valores tabelados para ω estão normalmente disponíveis, raramente precisamos da Equação (4.24) — basta saber onde procurá-los. O Apêndice A.1 apresenta fatores acêntricos para várias espécies comuns.

Com a introdução do fator acêntrico para organizar as moléculas em classes, a equação macroscópica geral tem a forma

$$\mathbf{F}\left(\frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}, \frac{v}{v_c}, \omega\right) = 0 \tag{4.25}$$

A Equação (4.25) é escrita freqüentemente na forma

$$z = \mathbf{F}^0(T_r, P_r) + \omega \mathbf{F}^1(T_r, P_r) \tag{4.26}$$

sendo que $\mathbf{F}^0$ e $\mathbf{F}^1$ só dependem da pressão reduzida e da temperatura reduzida, e o fator acêntrico é usado para modular o efeito do termo de $\mathbf{F}^1$. Assim, para uma molécula perfeitamente "esférica" (como o Ar), o fator de compressibilidade só depende de $\mathbf{F}^0$.

Forças Químicas

As forças físicas descritas anteriormente levam em conta, de maneira adequada, a maioria das interações moleculares em fase gasosa. Agora, direcionamos nossa discussão para as fases condensadas. Sólidos e líquidos são formados quando a resultante das forças intermoleculares atrativas é mais forte que a energia térmica do sistema e, por conseguinte, une as moléculas. Embora algumas vezes a força de atração possa ser atribuída às interações eletrostáticas e de van der Waals, descritas anteriormente, freqüentemente as forças **químicas** também desempenham papel importante nas fases condensadas.[6] Forças químicas estão fundamentadas na natureza dos elétrons covalentes, no conceito da ligação química e na formação de espécies químicas novas. A principal diferença entre as forças química e física é que as forças químicas **saturam**, enquanto as forças físicas não, visto que as interações químicas são específicas para as funções de onda eletrônicas das substâncias químicas envolvidas. De fato, uma descrição quantitativa completa das interações químicas implicaria a solução da equação de Schrödinger para descrever a superposição dos orbitais moleculares envolvidos. Consideraremos as interações químicas apenas qualitativamente. O objetivo desta discussão é esclarecer que podem existir outras forças importantes regendo o comportamento dos sólidos e dos líquidos e, também, adquirir uma percepção do que essas forças podem ser.

Os efeitos químicos predominantes devem-se a ligações hidrogênio e complexos ácido–base. Em ambos os casos, os elétrons de valência são compartilhados entre moléculas diferentes. A ligação hidrogênio é a "ligação química" que se estabelece entre um átomo eletronegativo (normalmente F, O ou N) e um átomo de hidrogênio unido a outro átomo eletronegativo em uma segunda molécula. A Figura 4.10 ilustra a ligação hidrogênio que se forma entre o oxigênio eletronegativo na molécula de água, molécula 1, e o hidrogênio adjacente na molécula de água 2. Como o átomo de oxigênio eletronegativo na água 2 puxa o elétron do átomo de hidrogênio para longe do seu núcleo, ocorre uma separação parcial de

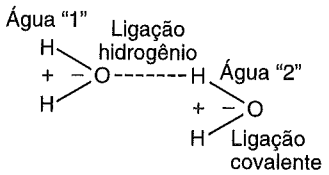


Figura 4.10 Ligação hidrogênio na água.

[6]Em alguns sistemas gasosos particulares, as forças químicas também se manifestam.

carga. A carga positiva resultante no átomo de hidrogênio pode ser atraída por uma carga negativa parcial de um átomo eletronegativo no átomo de oxigênio adjacente na água 1, originando uma força atrativa. A princípio, isto parece semelhante às interações de van der Waals há pouco descritas. Poderíamos ser tentados a dizer que as ligações hidrogênio têm origem nas interações dipolo–dipolo. Entretanto, o mecanismo de atração *não é puramente eletrostático*, mas uma parcela significativa deve-se ao compartilhamento do par isolado de elétrons característico de uma ligação covalente. Isto conduz a diferenças fundamentais entre as ligações hidrogênio e as forças dipolo–dipolo. As ligações hidrogênio estabelecem uma interação relativamente forte, altamente direcional, com saturação característica. Geralmente, essa força é duas ordens de grandeza maior que as forças de van der Waals ($1/r^6$) descritas anteriormente, porém é uma ordem de grandeza menor que uma ligação covalente. Em outras palavras, se você substituísse valores numéricos na Equação (4.11) para tentar quantificar a intensidade de uma ligação hidrogênio, obteria um número cuja magnitude é bem abaixo daquela observada experimentalmente. Além disso, a distância entre os átomos unidos por uma ligação hidrogênio é consideravelmente menor que a prevista com base no modelo da esfera rígida. Portanto, o hidrogênio está de fato penetrando na nuvem de elétrons do átomo eletronegativo na outra molécula. A ligação hidrogênio conduz a fenômenos termodinâmicos interessantes. Por exemplo, a rede extensa de ligações hidrogênio conduz à estrutura do gelo. Assim, ao contrário da maioria das substâncias, a água se expande quando é congelada.[7]

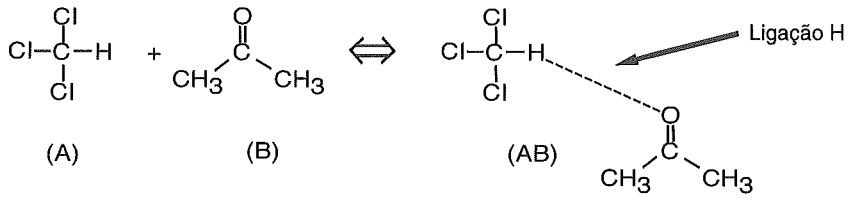
Para ilustrar como as interações químicas podem afetar as propriedades termodinâmicas, considere dois tipos de comportamento químico: solvatação e associação. Solvatação é a tendência de moléculas *diferentes* formarem complexos químicos. É genericamente representada pela seguinte reação:

$$A + B \Longleftrightarrow AB \tag{4.27}$$

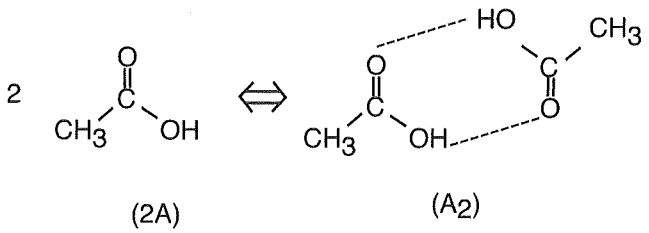
A associação é a tendência de moléculas *iguais* formarem complexos (polimerizar) e pode ser representada como se segue:

$$A + A \Longleftrightarrow A_2 \tag{4.28}$$

Naturalmente, a habilidade de uma molécula em solvatar ou em associar está intimamente relacionada com a sua estrutura eletrônica. A ligação hidrogênio pode conduzir a qualquer um desses comportamentos. Um exemplo de solvatação é dado por uma mistura de clorofórmio e acetona. A ligação hidrogênio faz com que as moléculas diferentes formem um complexo:



Pares ácido–base também solvatam. A dimerização do ácido acético ilustra a associação:



Você consegue imaginar outras possíveis reações de solvatação e de associação?

[7]Imagine como seria o nosso mundo se o gelo fosse mais denso do que a água. Todo o gelo nos oceanos afundaria e, por conseguinte, estaria isolado da energia vinda do Sol. Desse modo, a maior parte dos oceanos estaria permanentemente congelada.

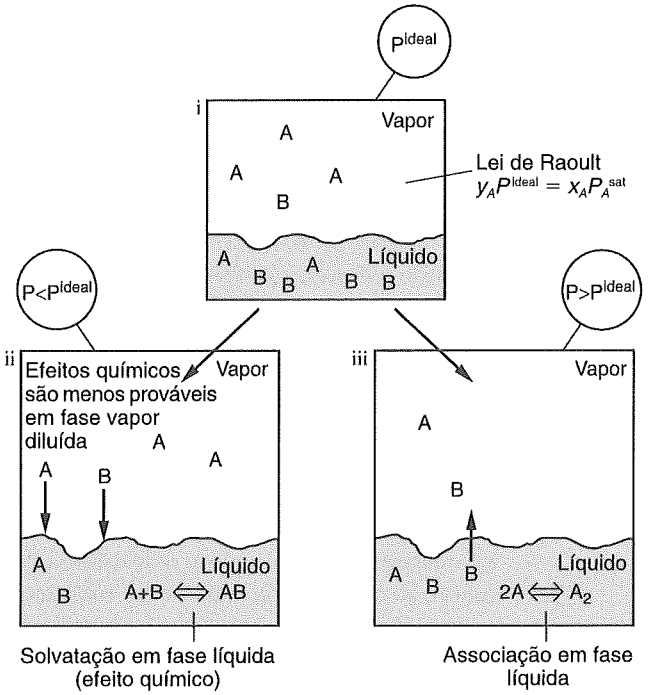


Figura 4.11 Sistema binário em que (i) o sistema exibe comportamento ideal; (ii) as substâncias A e B solvatam em fase líquida; (iii) a substância A se associa na fase líquida.

Para ver como os efeitos químicos podem mudar o comportamento de equilíbrio de um sistema, vamos examinar a Figura 4.11, que representa as substâncias A e B em equilíbrio líquido–vapor. Admitiremos comportamento de gás ideal para o vapor. Desejamos comparar a composição da fase vapor para três situações que ocorrem no líquido:

(i) A e B são as únicas substâncias presentes no sistema e a lei de Raoult é válida.
(ii) As substâncias A e B solvatam na fase líquida, mas não temos conhecimento dessa química.
(iii) A substância A se associa em fase líquida, mas não temos conhecimento dessa química.

Desejamos examinar como a solvatação [situação (ii)] ou a associação [situação (iii)] mudam a nossa percepção desse sistema. Na situação (ii), as substâncias A e B solvatam na fase líquida. Essa reação diminui a concentração de A e de B na fase líquida, uma vez que o complexo AB é formado. Como AB é uma espécie química diferente de A ou B, algum A e B na fase vapor condensará para compensar a formação de AB. Isto fará com que a pressão total do sistema seja menor do que no caso ideal [situação (i)]; assim, o efeito da solvatação conduz a um desvio "negativo" da lei de Raoult.

Agora, examinaremos o que ocorre na situação (iii), na qual a substância A se associa em fase líquida. O dímero é uma espécie química diferente e admite-se que não seja volátil. Vamos considerar o ponto de vista da molécula B. A associação faz com que a fração molar de B seja maior no líquido do que seria caso A não se associasse. Assim, B evaporará para compensar a formação do dímero. Isto conduzirá a uma pressão do sistema maior do que no caso ideal. A associação conduz a desvios "positivos" da lei de Raoult.

Os argumentos anteriores forneceram uma noção qualitativa e intuitiva para um assunto que será amplamente discutido ao longo deste livro: modos de prever o comportamento em equilíbrio e desvios da idealidade em sistemas químicos.

▶ EXEMPLO 4.4
Comparação da P^{sat} para H_2O e CH_3OH

Determine a pressão de saturação, P^{sat}, da água e do metanol a 100°C, 50°C e 25°C. Escreva os valores em [Pa]. Com base nas forças intermoleculares, explique (i) por que a pressão de vapor do metanol a uma determinada temperatura é maior que a da água e (ii) por que a pressão de vapor aumenta com a temperatura.

TABELA E4.4 Valores da P^{sat} para Água e Metanol

	P^{sat} [Pa]	
T[°C]	Água	Metanol
25	$3{,}169 \times 10^3$	$1{,}69 \times 10^4$
50	$1{,}235 \times 10^4$	$5{,}56 \times 10^4$
100	$1{,}014 \times 10^5$	$3{,}54 \times 10^5$

SOLUÇÃO Podemos obter a pressão de saturação da água a partir das tabelas de vapor (Apêndice B.1). A pressão de saturação do metanol é dada pela equação de Antoine,

$$\ln(P^{sat}\,[\text{bar}]) = A - \frac{B}{T[\text{K}] + C} = 11{,}9673 - \frac{3626{,}55}{T - 34{,}29}$$

onde as constantes encontram-se no Apêndice A.1. Os valores obtidos da P^{sat} são dados na Tabela E4.4:

(i) A pressão de vapor é uma função que reflete a facilidade com que as moléculas podem escapar da fase líquida. Para uma dada energia térmica, isto é fortemente dependente da intensidade das interações intermoleculares da espécie envolvida. Quanto mais fracas as forças intermoleculares, maior a P^{sat}.

Metanol e água formam ligações hidrogênio na fase líquida. As ligações hidrogênio são muito mais fortes que as interações de van der Waals. Assim, elas controlarão o comportamento da pressão de vapor para estas duas substâncias. A água pode formar duas ligações hidrogênio/molécula, como mostra a Figura E4.1, enquanto o CH_3OH pode formar apenas uma. Portanto, a uma determinada temperatura, a água tem forças atrativas mais fortes na fase líquida e uma pressão de vapor menor.

(ii) Explicação n.° 1: A temperatura é uma medida da energia cinética molecular (parte da energia interna, u). Embora seja representativa da energia cinética molecular média, a substância, em equilíbrio térmico, tem uma distribuição de energia. Esta distribuição é dada pela equação de Maxwell–Boltzmann. Uma certa fração de moléculas (de água ou de metanol neste caso) terá energia cinética suficiente para superar as forças atrativas (ligações H) que as mantêm em fase líquida. Quando aumenta essa fração, mais moléculas entram na fase vapor e a P^{sat} aumenta. Como a distribuição de Maxwell–Boltzmann tem uma dependência exponencial com a temperatura, a P^{sat} também aumenta exponencialmente com a temperatura.

Explicação n.° 2: Você pode ser tentado a usar a explicação a seguir para a dependência de P^{sat} com a temperatura. Quando T aumenta, mais moléculas colidem com as paredes do recipiente. Isto pode ser visto, por exemplo, na equação do gás ideal $P = RT/v$. Assim, P^{sat} aumenta com T. Esta explicação não está errada, mas está incompleta! Tal explicação prevê uma relação linear entre P^{sat} e T, e não exponencial, conforme se observou experimentalmente.

Visto de outro modo, podemos perguntar: será que o número de moléculas na fase vapor aumenta quando T aumenta? A Explicação n.° 1 afirma que sim. Na Explicação n.° 2, no entanto, você pode obter uma P^{sat} maior sem adição de qualquer substância à fase vapor. Em última análise, a explicação n.° 2 está errada. ◀

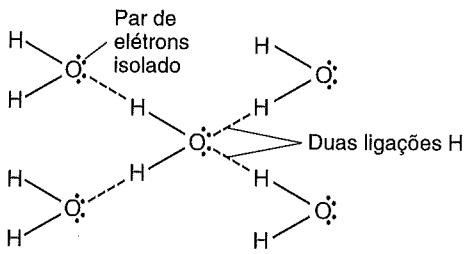


Figura E4.1 Visão esquemática de duas ligações H formadas por molécula de H_2O.

▶ 4.3 EQUAÇÕES DE ESTADO

A Equação de Estado de van der Waals

Usaremos agora o nosso conhecimento das interações intermoleculares para modificar o modelo do gás ideal para situações em que a possibilidade de interação entre as moléculas é importante. Nesta seção, usaremos a função potencial de Sutherland para descrever as interações intermoleculares, ou seja, o modelo de esferas rígidas para representar as forças repulsivas e as interações de van der Waals a fim de descrever as forças atrativas. Essa abordagem nos leva à equação de estado de van der Waals. Esta equação é especialmente adequada para ilustrar como os conceitos em nível molecular que estudamos na Seção 4.2 podem se relacionar com os valores das propriedade macroscópicas. Entretanto, deve-se enfatizar que equações de estado mais precisas foram posteriormente desenvolvidas e serão estudadas a seguir.

Primeiro, vamos considerar o "tamanho" das moléculas, tendo como base o modelo de esferas rígidas. O volume total do sistema não é mais acessível para as moléculas. Podemos considerar este fato pela substituição do termo de volume no modelo do gás ideal por um outro termo para o volume disponível. Lembre-se de que, no modelo de esferas rígidas, as moléculas têm um diâmetro σ. Portanto, o centro de uma molécula não pode se aproximar do centro de uma segunda molécula mais do que uma distância σ. O volume excluído das duas moléculas é então $(4/3)\pi\sigma^3$. Dividindo por 2 e multiplicando pelo número de Avogadro, N_A, obtemos que um mol de moléculas ocupa o volume $b = (2/3)\pi\sigma^3 N_A$. Para considerar a correção devido ao tamanho das moléculas, modificamos o modelo do gás ideal e consideramos somente o volume molar não-ocupado, $(v - b)$. Conseqüentemente, obtemos:

$$P = \frac{RT}{v - b} \tag{4.29}$$

uma vez que uma molécula não pode ocupar o mesmo espaço que uma outra molécula ocupa.

Ainda precisamos considerar as forças intermoleculares atrativas. Na ausência de carga elétrica líquida, as forças atrativas em fase gasosa podem incluir dispersão, dipolo–dipolo e indução; todas têm uma dependência com r^{-6}. Porém, não temos a "distância" como um parâmetro em nossas equações, mas sim o volume, que é proporcional ao cubo da distância ($v \approx r^3$). Podemos dizer, portanto, que todos esses termos são proporcionais a v^{-2}. Mas como incluir este termo em nossa equação de estado? Como mencionamos na Seção 4.2, a variável que mais se relaciona com a energia potencial é a pressão. Assim, corrigimos a pressão incluindo um termo que leva em conta as forças atrativas. As forças atrativas devem *diminuir* a pressão, uma vez que as moléculas não colidirão tão facilmente no recipiente; logo, subtraímos um termo de correção, como se vê a seguir:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{4.30}$$

O primeiro cientista a propor esta equação foi o físico holandês van der Waals, em 1873. Uma vez que ela considera uma dependência em $1/r^6$ para todas as forças atrativas, qualquer força representada por esta forma funcional (seja dispersão, dipolo–dipolo ou indução) é denominada "força de van der Waals". O parâmetro a na Equação (4.30) pode ser relacionado com as constantes moleculares pela integração da função potencial de Sutherland. Esse cálculo fornece $a = (2\pi N_A^2 C_6)/(3\sigma^3)$. Na prática, a e b são tratados como constantes empíricas que representam as forças atrativas e repulsivas. Você consegue pensar em uma maneira de determinar valores para as constantes a e b?

Podemos reescrever a Equação (4.30) como se segue:

$$Pv^3 - (RT + Pb)v^2 + av - ab = 0 \tag{4.31}$$

A Equação (4.31) é denominada equação de estado *cúbica*, uma vez que existem, para um dado valor de T e P e dos parâmetros a e b, três raízes para o volume. Vamos estudar outras equações de estado cúbicas em breve. A Figura 4.12 ilustra as características gerais desta equação para diferentes isotermas. Uma equação cúbica tem três raízes em volume para uma dada pressão e temperatura. Porém, essas raízes têm características diferentes acima do ponto

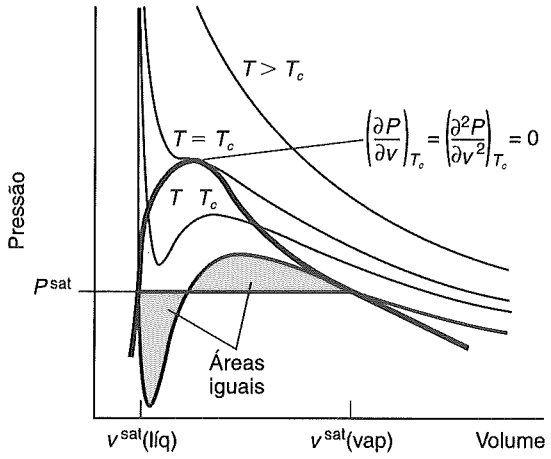


Figura 4.12 Comportamento Pv da equação de van der Waals. Este comportamento é representativo de outras equações de estado cúbicas.

crítico e abaixo dele. Acima do ponto crítico há uma raiz real e positiva, e duas raízes negativas ou imaginárias. Somente a raiz real e positiva representa um valor físico — o volume do fluido supercrítico. As outras raízes são artefatos matemáticos sem base física. Abaixo do ponto crítico, no entanto, pode haver três raízes reais e positivas. Podemos associar a menor raiz ao volume molar do estado líquido e a maior raiz ao estado vapor. Por razões físicas, abandonamos a raiz intermediária onde $dP/dv > 0$. Você pode imaginar uma razão física para esta relação não ser possível a temperatura constante? Na realidade, as isotermas são horizontais na região bifásica na qual vapor e líquido coexistem. Essa descontinuidade não é possível de ser descrita por equações de estado cúbicas.

Uma característica da região bifásica pode ser determinada através de equações cúbicas. A "regra de área igual" de Maxwell (que será verificada no Capítulo 6) fornece um meio gráfico para se determinar P^{sat} para uma dada T. Ela estabelece que a pressão de saturação é a pressão em que uma linha horizontal divide igualmente a área entre a isóbara real e a solução dada pela equação cúbica. Tal construção é ilustrada na Figura 4.12, em que as áreas iguais acima e abaixo da isóbara fixam o valor da P^{sat}. Este procedimento pode ser feito por tentativa e erro. Se uma pressão de saturação maior fosse prevista, a área superior seria muito pequena. De maneira inversa, um valor muito baixo para a P^{sat} faria com que a área superior fosse muito grande.

Para se usar a equação de van der Waals, é preciso determinar os parâmetros a e b para a substância de interesse. Os valores mais precisos são obtidos ajustando-se dados PvT experimentais. Porém, quando esses dados não estão disponíveis, podemos usar o princípio dos estados correspondentes (veja Seção 4.2). Lembre-se de que o princípio dos estados correspondentes relaciona proporcionalmente as propriedades com as do ponto crítico. Podemos relacionar os parâmetros de van der Waals com a temperatura e a pressão no ponto crítico observando que existe um ponto de inflexão na isoterma crítica, como mostra a Figura 4.12. Matematicamente, podemos escrever:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \tag{4.32}$$

Assim, no ponto crítico temos

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \tag{4.33}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 = \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} \tag{4.34}$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} \tag{4.35}$$

Se multiplicarmos a Equação (4.34) por 2 e a Equação (4.35) por $(v - b)$ e somarmos os resultados, obteremos:

$$0 = \frac{4a}{v_c^3} - \frac{6a(v_c - b)}{v_c^4} \tag{4.36}$$

Pode-se resolver a Equação (4.36), obtendo-se:

$$v_c = 3b \tag{4.37}$$

Substituindo-se a Equação (4.37) pela Equação (4.34) e resolvendo para a, obtemos:

$$a = \frac{9}{8} v_c R T_c \tag{4.38}$$

Finalmente, se substituirmos a Equação (4.38) pela Equação (4.33), poderemos obter as constantes de van der Waals em termos da temperatura e da pressão críticas:

$$\boxed{a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c}} \tag{4.39}$$

e

$$\boxed{b = \frac{(RT_c)}{8P_c}} \tag{4.40}$$

O Exemplo 4.7 mostra outra abordagem para se obterem os parâmetros de van der Waals a partir de propriedades no ponto crítico. Temos agora uma equação de estado para a qual só precisamos de dados de propriedades críticas para obter os parâmetros. Esta abordagem não é tão precisa quanto o ajuste de dados PvT para obtenção das constantes, a e b, mas, neste caso, não temos as despesas associadas a medidas experimentais, uma vez que os valores de propriedades críticas geralmente são conhecidos e prontamente disponíveis.

Podemos usar os resultados anteriores para escrever a equação de van der Waals em termos das variáveis reduzidas T_r, P_r e v_r. Começamos com a Equação (4.30):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{4.30}$$

Podemos substituir a e b e rearranjar usando as Equações (4.38), (4.37) e (4.40), obtendo

$$\left(\frac{P}{P_c}\right) = \frac{8\left(\frac{T}{T_c}\right)}{3\left(\frac{v}{v_c}\right) - 1} - \frac{3}{\left(\frac{v}{v_c}\right)^2} \tag{4.41}$$

A Equação (4.41) pode ser escrita em forma reduzida como

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \tag{4.42}$$

Comparando a Equação (4.42) com a (4.22), verificamos que definimos uma função universal para a pressão reduzida em termos da temperatura reduzida e do volume reduzido. Assim, temos uma expressão específica para expressar os estados correspondentes para diferentes substâncias.

Podemos calcular o fator de compressibilidade no ponto crítico a partir das Equações (4.37) e (4.40):

$$z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \tag{4.43}$$

Assim, a aplicação do princípio dos estados correspondentes à equação de van der Waals fornece um valor de 0,375 para o fator de compressibilidade no ponto crítico para todas as

substâncias. Valores experimentais para o fator de compressibilidade no ponto crítico são aproximadamente de 0,29 para substâncias simples e, em geral, menores para substâncias complexas. Assim, o valor previsto pela equação de van der Waals é consideravelmente elevado — o que indica a sua limitação na previsão do comportamento *PvT*.

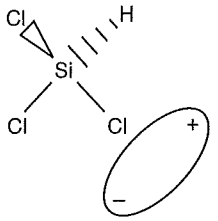
▶ EXEMPLO 4.5
Previsão do Valor Relativo das Forças de van der Waals com Base na Estrutura Molecular

Considere as seguintes moléculas: CCl_4, CF_4, $SiCl_4$, $SiCl_3H$.
(a) Liste essas substâncias em ordem decrescente do valor da constante a de van der Waals. Explique sua escolha com base em argumentos moleculares.
(b) Faça o mesmo para a constante b de van der Waals. Explique sua escolha com base em argumentos moleculares.

SOLUÇÃO **(a)** A constante a de van der Waals é representativa das interações atrativas devidas às forças de dispersão, dipolo–dipolo e indução. As três primeiras substâncias listadas — CCl_4, CF_4, $SiCl_4$ — são todas apolares e exibem somente forças de dispersão. A magnitude dessas forças está relacionada com a polarizabilidade, α, dessas substâncias. No CF_4, os elétrons de valência são mantidos mais firmemente (menos "espalhados") próximos ao núcleo, e por isso ele possui a menor força de dispersão. Ao contrário, os elétrons no $SiCl_4$ estão mais distantes e são mais facilmente polarizados. Assim, esperamos que, para essas substâncias,

$$a_{SiCl_4} > a_{CCl_4} > a_{CF_4}$$

A quarta substância, $SiCl_3H$, apresenta duas forças, dispersão e dipolo–dipolo, que se somam. Assim, a pergunta passa a ser: onde colocamos esta substância na lista anterior? Esta é uma questão complicada. Esperamos um dipolo bastante forte (> 1 D), como mostramos a seguir:



Porém, as polarizabilidades são aditivas para os átomos em uma molécula, e nesta substância temos um átomo muito polarizável (Cl) no lugar de um átomo quase não-polarizável (H). Podemos considerar que o dipolo vence e:

$$a_{SiCl_3H} > a_{SiCl_4} > a_{CCl_4} > a_{CF_4}$$

Entretanto,

$$a_{SiCl_4} > a_{SiCl_3H} > a_{CCl_4} > a_{CF_4} \text{ e até mesmo } a_{SiCl_4} > a_{CCl_4} > a_{SiCl_3H} > a_{CF_4}$$

são possíveis.
(b) A constante b de van der Waals é representativa do volume que uma molécula ocupa. O $SiCl_4$ é certamente o maior e o CF_4 o menor, mas e quanto ao $SiCl_3H$ *versus* o CCl_4? O Si é maior que o C, mas o Cl é maior que o H. Quando imaginamos de que maneira os átomos se agrupam — começando com um triângulo de Cl e depois ou com um Si no meio e um H em cima ou com um C no meio e um Cl em cima —, podemos prever que o CCl_4 é maior. Assim, para b temos:

$$b_{SiCl_4} > b_{CCl_4} > b_{SiCl_3H} > b_{CF_4}$$ ◀

▶ EXEMPLO 4.6
Cálculo das Constantes de van der Waals a Partir de Propriedades Críticas

Calcule os parâmetros de van der Waals a partir das propriedades críticas para os seguintes gases: benzeno, tolueno, cicloexano. Explique, com argumentos físicos, os valores relativos de a e b.

SOLUÇÃO Os parâmetros de van der Waals são calculados a partir da pressão crítica e da temperatura crítica conforme se vê a seguir:

	P_c [bar]	T_c [K]	$a = \frac{27}{64}\frac{(RT_c)^2}{P_c}\left[\frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}\right]$	$b = \frac{(RT_c)}{8P_c}\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right]$
Benzeno	49,1	562	1,88	$1{,}19 \times 10^{-4}$
Tolueno	42,0	594	2,45	$1{,}47 \times 10^{-4}$
Cicloexano	40,4	553	2,21	$1{,}42 \times 10^{-4}$

As interações atrativas de todos os três compostos são dominadas pelas interações de dispersão (parâmetro a), enquanto o tamanho relaciona-se com o parâmetro b. O tolueno tem os maiores valores para a e b. O tolueno tem sete átomos de carbono, enquanto as outras moléculas têm somente seis. Isto resulta na maior polarizabilidade, bem como no maior tamanho. Os elétrons do cicloexano estão mais livres para se mover do que na estrutura de ressonância rígida apresentada pelo benzeno. Isto faz com que ele tenha maior polarizabilidade que o benzeno. Na realidade a magnitude das forças de dispersão é mais próxima à do tolueno do que à do benzeno. Finalmente, o cicloexano tem uma estrutura tridimensional, enquanto os outros dois são planares. Conseqüentemente, a constante b, representativa do tamanho, é quase tão grande para o cicloexano como para o benzeno. ◀

▶ EXEMPLO 4.7
Determinação Alternativa das Constantes de van der Waals com Base nos Estados Correspondentes

No ponto crítico, as três raízes em volume de uma equação cúbica têm que convergir. Assim,

$$(v - v_c)^3 = 0 \tag{E4.7A}$$

Use a Equação (E4.7A) para obter os parâmetros de van der Waals a e b em termos da pressão e da temperatura críticas.

SOLUÇÃO Podemos reescrever a Equação (4.31) como se segue:

$$v^3 - \left[\frac{RT}{P} + b\right]v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0$$

ou, no ponto crítico,

$$v^3 - \left[\frac{RT_c}{P_c} + b\right]v^2 + \frac{a}{P_c}v - \frac{ab}{P_c} = 0 \tag{E4.7B}$$

Expandindo a Equação (E4.7A) temos:

$$v^3 - 3v^2v_c + 3vv_c^2 - v_c^3 \tag{E4.7C}$$

Podemos agora igualar cada um dos termos em volume da Equação (E4.7B) àqueles da Equação (E4.7C). Para a raiz v^0, temos

$$\frac{ab}{P_c} = v_c^3 \tag{E4.7D}$$

Para a raiz de v^1, temos

$$3v_c^2 = \frac{a}{P_c} \tag{E4.7E}$$

e, para a raiz v^2, temos

$$3v_c = \left[\frac{RT_c}{P_c} + b\right] \tag{E4.7F}$$

Podemos resolver a Equação (E4.7E) para o parâmetro a:

$$a = 3v_c^2P_c \tag{E4.7G}$$

e então a Equação (E4.7D) para b:

$$b = \frac{P_cv_c^3}{a} = \frac{v_c}{3} \tag{E4.7H}$$

Finalmente, resolvendo a Equação (E4.7F) para b e substituindo o resultado da Equação (E4.7H), obtemos

$$v_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \tag{E4.7I}$$

Podemos resolver para os parâmetros a e b substituindo a Equação (E4.7I) pelas Equações (E4.7G) e (E4.7H), respectivamente:

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}$$

e

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Observe que as expressões que obtivemos para os parâmetros a e b neste exemplo são iguais àquelas que são dadas pelas Equações (4.39) e (4.40). ◀

Equações de Estado Cúbicas

A equação de van der Waals é um exemplo de equação de estado cúbica, uma vez que apresenta o volume elevado à terceira potência; porém, não é tão precisa quanto as equações de estado cúbicas mais recentes. A equação de van der Waals foi apresentada devido à maneira clara como ela incorpora as possíveis interações que discutimos. Quando se pretende obter uma resposta precisa, há equações melhores para se usar. Na realidade, veremos que muitas equações cúbicas modernas têm a mesma forma básica que a equação de van der Waals. Há centenas de diferentes equações de estado cúbicas. Todas essas equações são aproximadas. Eles somente ajustam dados experimentais. Contudo, em geral elas podem fornecer valores razoáveis para as regiões de vapor e de líquido de hidrocarbonetos e para a região de vapor de muitos outros fluidos. Não tentaremos fazer uma revisão crítica de todas as equações existentes; simplesmente ilustraremos os conceitos científicos e a aplicação para a engenharia de algumas equações cúbicas mais simples e comumente usadas. A maior parte das equações propostas são variações das formas que estudaremos. O teste mais rigoroso para uma equação de estado é a região próxima do ponto crítico. Quanto maior a precisão que é necessária, maior a ordem e maior o número de parâmetros ajustáveis que a equação de estado a ser usada deve ter. Existem equações de estado com mais de 50 parâmetros! Entretanto, essas equações podem ser matematicamente incômodas de se trabalhar.

A forma geral de uma equação cúbica é

$$v^3 + f_1(T,P)v^2 + f_2(T,P)v + f_3(T,P) = 0 \tag{4.44}$$

sendo que $f_i(T, P)$ representa uma função que pode conter parâmetros de ajuste bem como as propriedades T e P. As três raízes características em volume seguem as mesmas tendências que aquelas discutidas para a equação de van der Waals e apresentadas na Figura 4.12. A Tabela 4.3 ilustra alguns exemplos da forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \text{Atr} \tag{4.45}$$

Todas essas equações usam o mesmo termo "repulsivo" que a equação de van der Waals. O termo indicado por "Atr" representa as interações atrativas. Em geral, esses termos são estabelecidos empiricamente para melhor ajuste dos dados experimentais.

A equação de estado de Redlich–Kwong, a equação de Soave–Redlich–Kwong[8] e a equação de Peng–Robinson são todas comumente utilizadas. A **equação de estado de Redlich–Kwong** é dada por

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \tag{4.46}$$

TABELA 4.3 Parâmetros para Algumas Equações de Estado Cúbicas mais Comuns com a Forma $P = RT/(v - b) - \text{Atr}$

Equação	Ano	Atr
van der Waals	1873	$\frac{a}{v^2}$
Redlich–Kwong	1949	$\frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)}$
Soave–Redlich–Kwong	1972	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)}$
Peng–Robinson	1976	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$

[8]Esta equação é também denominada equação de estado de Redlich–Kwong–Soave.

As expressões para os parâmetros a e b, em termos da temperatura crítica e da pressão crítica, podem ser obtidas usando-se a mesma metodologia aplicada para a equação de van der Waals. Neste caso, o método alternativo ilustrado no Exemplo 4.7 é conveniente para ser implementado (Problema 4.28). Depois de manipulações matemáticas, obtemos:

$$a = \left(\frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)}\right)\frac{R^2T_c^{2,5}}{P_c} = \frac{0{,}42748R^2T_c^{2,5}}{P_c} \tag{4.47}$$

e

$$b = \left(\frac{\sqrt[3]{2}-1}{3}\right)\frac{RT_c}{P_c} = \frac{0{,}08664\,RT_c}{P_c} \tag{4.48}$$

Observe que os parâmetros a e b na equação de Redlich–Kwong são diferentes dos respectivos parâmetros de van der Waals e *não podem* ser permutados. A equação de Redlich–Kwong funciona bem em uma larga faixa de condições, mas afasta-se significativamente dos valores experimentais perto do ponto crítico. Na forma reduzida, a Equação de Redlich–Kwong fica:

$$P_r = \frac{3T_r}{v_r - 0{,}2599} - \frac{1}{0{,}2599\sqrt{T_r}v_r(v_r + 0{,}2599)} \tag{4.49}$$

e o fator de compressibilidade no ponto crítico é:

$$z_c = \frac{1}{3} \tag{4.50}$$

Embora seja mais próximo dos valores experimentais do que o obtido pela equação de van der Waals, esse valor ainda é muito alto.

A **equação de estado de Peng–Robinson** é dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{4.51}$$

com

$$a = 0{,}45724\frac{R^2T_c^2}{P_c} \tag{4.52}$$

$$b = 0{,}07780\frac{RT_c}{P_c} \tag{4.53}$$

$$\alpha(T) = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \tag{4.54}$$

$$\kappa = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2 \tag{4.55}$$

O fator de compressibilidade no ponto crítico é: $z_c = 0{,}307$. A equação de Peng–Robinson é uma opção no menu de equações de estado do programa ThermoSolver.

A equação de Redlich–Kwong com os parâmetros obtidos a partir das constantes críticas usa uma expressão de estados correspondentes de "dois parâmetros" representada, de modo geral, pela Equação (4.22). Por outro lado, a equação de Peng–Robinson utiliza um terceiro parâmetro, ω; assim, esperamos que ela seja mais adequada para representar diversas classes de moléculas. A equação de estado de Soave–Redlich–Kwong é uma equação de três parâmetros, de forma semelhante à equação de Peng–Robinson, e é também largamente utilizada.

A Equação de Estado de Virial

A equação de estado de virial tem uma sólida fundamentação teórica; pode ser obtida a partir dos primeiros princípios usando a mecânica estatística. Esta equação representa o fator

de compressibilidade por uma expansão em série de potências em massa específica (ou seja, o inverso do volume molar) em torno de $1/v = 0$:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots \tag{4.56}$$

B, C, ... são denominados segundo, terceiro, ... coeficientes de virial; estes parâmetros só dependem da temperatura (e da composição para misturas). Uma expressão alternativa para a equação de virial é uma expansão em série de potência em pressão:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots \tag{4.57}$$

A resolução da Equação (4.56) para P e a substituição na Equação (4.57) mostram de forma imediata que os dois conjuntos de coeficientes estão relacionados por:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad \text{e assim por diante} \tag{4.58}$$

Uma pergunta comum é: que expansão em série de potências devo usar? Bem, em primeiro lugar, uma é explícita em pressão e a outra é explícita em volume, de modo que, se você precisa de uma expressão que seja explícita em uma dessas variáveis (por exemplo, para obter uma derivada), use a forma apropriada. A próxima questão é referente à precisão. Mostra-se que, a pressões moderadas (até aproximadamente 15 bar), quando é necessário somente o segundo coeficiente de virial, a expansão em série de potências em pressão é melhor:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} \tag{4.59}$$

De 15 a 50 bar, a equação de virial deve conter três termos, e a expansão em massa específica é mais precisa:

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \tag{4.60}$$

Usando a mecânica estatística, podemos relacionar os coeficientes de virial aos potenciais intermoleculares. Deixamos a demonstração desse fato para um curso de físico-química e apresentaremos somente os resultados. O segundo coeficiente de virial, B, resulta de todas as interações de "dois corpos" no sistema, ou seja, de todas as interações entre duas moléculas; o terceiro coeficiente de virial, C, resulta de todas as interações de "três corpos" no sistema; e assim por diante. A partir desta informação, podemos ver por que é necessário incluir mais e mais termos quando a pressão aumenta? Além disso, se a pressão é tão baixa que nem mesmo as interações de dois corpos afetam as propriedades do sistema, temos um gás ideal. Como exemplo, considere o caso de moléculas esfericamente simétricas. De acordo com a mecânica estatística, o segundo coeficiente de virial é dado pela seguinte expressão:

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - e^{-\Gamma(r)/(kT)}\right) r^2 dr \tag{4.61}$$

O princípio dos estados correspondentes é comumente aplicado à equação de virial truncada dada pela Equação (4.59). Ela pode ser colocada na forma dada pela Equação (4.26):

$$B_r = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \tag{4.62}$$

onde

$$B_r = \frac{BP_c}{RT_c} \tag{4.63}$$

Várias correlações para os parâmetros $B^{(0)}$ e $B^{(1)}$ em função da temperatura reduzida foram propostas.[9] Por exemplo, Abbott propôs as seguintes correlações:

$$B^{(0)} = 0{,}083 - \frac{0{,}422}{T_r^{1{,}6}} \tag{4.64}$$

e

$$B^{(1)} = 0{,}139 - \frac{0{,}172}{T_r^{4{,}2}} \tag{4.65}$$

respectivamente.

A **equação de estado de Beattie–Bridgeman** é uma versão específica da equação de virial:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} \tag{4.66}$$

onde

$$B = B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3} \tag{4.67}$$

$$C = -B_0 b + \frac{A_0 a}{RT} - \frac{cB_0}{T^3} \tag{4.68}$$

$$D = \frac{bcB_0}{T^3} \tag{4.69}$$

na qual A_0, B_0, a, b e c são parâmetros ajustáveis.

A **equação de estado de Benedict–Webb–Rubin** modifica a equação de virial adicionando um termo exponencial. A sua expressão é dada por

$$z = 1 + \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3}\right) v^{-1} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) v^{-2} + \frac{a\alpha}{RT} v^{-5} + \frac{\beta}{RT^3 v^2}\left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right) \tag{4.70}$$

Foi mostrado que ela modela bem o comportamento PvT do líquido e do vapor mesmo na região crítica. Entretanto, você deve ter valores para todos os oito coeficientes e os recursos computacionais necessários para fazer os cálculos. A extensão da equação de Benedict–Webb–Rubin por Lee e Kesler é apresentada no Apêndice E, e forma a base para os gráficos de compressibilidade generalizada discutidos na Seção 4.4.

Equações de Estado para Líquidos e Sólidos

Volumes molares de líquidos e sólidos são medidos facilmente em laboratório. Por exemplo, existem dados disponíveis para o volume molar de muitos líquidos à temperatura ambiente ou no seu ponto de ebulição normal. A Tabela 4.4 apresenta o volume para alguns líquidos e sólidos a 20°C e 1 bar. Os volumes de fases condensadas também são muito menos sensíveis a temperatura e pressão do que os gases. Os valores medidos podem ser ajustados para variações de temperatura ou pressão usando-se uma expansão em série de Taylor da densidade. Para líquidos significativamente abaixo da temperatura crítica e para sólidos, podemos desprezar todos os termos além do primeiro termo (linear) da expansão de Taylor. Esta aproximação conduz a quantificação da dependência do volume com a temperatura através do coeficiente de expansão térmica,[10] β, e do volume com a pressão através da compressibilidade isotérmica, κ. Essas grandezas são definidas como:

$$\beta \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \tag{4.71}$$

[9] S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering* (Boston: Butterworth, 1985).

[10] Esta grandeza também é chamada de expansividade de volume.

TABELA 4.4 Volume Molar, Coeficiente de Expansão Térmica e Compressibilidade Isotérmica de Algumas Substâncias Líquidas e Sólidas a 20°C e 1 atm

	v[cm³/mol]	β[K^{-1}] × 10³	κ[Pa^{-1}] × 10¹⁰
Líquido			
Acetona	73,33	1,49	12,7
Benzeno	86,89	1,24	9,4
Metanol	39,56	1,12	12,1
Etanol	58,24	1,12	11,1
n-Hexano	130,77		15,5
Mercúrio	14,75	0,181	0,40
Sólido			
Alumínio	9,96	0,0672	0,145
Cobre	7,11	0,0486	0,091
Ferro	7,10	0,035	0,048
Diamante	3,42	0,0036	0,010

Fonte: R. H. Perry, D. W. Green e J. O. Maloney (eds.), *Perry's Chemical Handbook*, 7.ª ed. (New York: McGraw-Hill, 1997); D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83.ª ed.* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2002-2003).

e

$$\kappa \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \tag{4.72}$$

A partir das Equações (4.71) e (4.72), determina-se por inspeção que β tem unidades de [K^{-1}] no SI e que κ tem unidades de [Pa^{-1}] no SI. Valores característicos de β e κ são dados na Tabela 4.4. Compilações mais extensas são encontradas em muitos manuais de engenharia e de materiais.

Algumas das equações de estado discutidas anteriormente são aplicáveis a líquidos assim como a gases. Por exemplo, a equação de estado de Benedict–Webb–Rubin fornece estimativas razoáveis para a maioria dos hidrocarbonetos. Os gráficos/tabelas de compressibilidade generalizada, que serão discutidos na próxima seção, estão baseados em uma extensão dessa equação de estado e podem ser usados para as fases gasosa e líquida. Alternativamente, foram desenvolvidas correlações especiais para a fase líquida. Por exemplo, o volume de líquido na saturação é dado pela equação de Rackett:

$$v^{l,sat} = \frac{RT_c}{P_c}(0{,}29056 - 0{,}08775\omega)^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \tag{4.73}$$

▶ EXEMPLO 4.8
Correção para o Volume Molar do Cu Sólido com a Temperatura

Determine o volume molar do cobre a 500°C a partir dos dados da Tabela 4.4.

SOLUÇÃO Podemos reescrever a Equação (4.71) como se segue:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \beta v$$

A separação de variáveis conduz a:

$$\frac{dv}{v} = \beta T \tag{E4.8A}$$

A integração da Equação (E4.8A) a partir do estado 1, a 20°C, até o estado 2, a 500°C, dá

$$\ln\frac{v_2}{v_1} = \beta(T_2 - T_1)$$

Resolvendo para o volume molar do sólido no estado 2 e substituindo os valores da Tabela 4.4, obtemos

$$v_2 = v_1 \exp[\beta(T_2 - T_1)] = 7{,}28\ [\text{cm}^3/\text{mol}] \tag{E4.8B}$$

Como os valores para o coeficiente de expansão térmica geralmente são pequenos, a Equação (E4.8B) é reescrita usando-se freqüentemente uma expansão em série para a exponencial:

$$v_2 \approx v_1[1 + \beta(T_2 - T_1)] \tag{E4.8C}$$

Neste exemplo, o uso da aproximação dado pela Equação (E4.8C) resulta em um erro de somente 0,03% quando comparado ao da Equação (E4.8B). ◀

▶ 4.4 GRÁFICOS/TABELAS DE COMPRESSIBILIDADE GENERALIZADA

O princípio dos estados correspondentes baseia-se em uma relação generalizada única entre o fator de compressibilidade e a temperatura e pressão reduzidas para uma determinada classe de moléculas. Em geral, é conveniente ter gráficos ou tabelas que quantifiquem essa relação. Nesta seção, apresentamos gráficos e dados tabelados para o fator de compressibilidade, z, em termos de P_r, T_r e ω. Para considerar diferentes classes de moléculas, usamos a expressão

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \tag{4.74}$$

O primeiro termo do lado direito da Equação 4.74, $z^{(0)}$, descreve moléculas simples, enquanto o segundo termo, $z^{(1)}$, é um fator de correção para a "não-esfericidade" de algumas espécies. Ambos os termos, $z^{(0)}$ e $z^{(1)}$, só dependem de T_r e P_r.

Valores para $z^{(0)}$ e $z^{(1)}$ em função de P_r para diferentes valores de T_r são apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14, respectivamente. Esses gráficos foram obtidos com base na equação de estado de Lee–Kesler.[11] Os mesmos dados são dados em forma de tabela no Apêndice C (Tabelas C.1 e C.2).[12] Para determinar o volume em uma dada temperatura e pressão, você deve utilizar diretamente os gráficos ou as tabelas. Primeiramente, calcule a temperatura reduzida (T/T_r), a pressão reduzida (P/P_r) e procure o valor do fator acêntrico. Utilizando as Figuras 4.13 e 4.14 ou as Tabelas C.1 e C.2, determine o fator de compressibilidade através da Equação (4.74). Pode-se assim calcular o volume a partir de z. Quando P ou T é desconhecido, deve ser usado um método de tentativa e erro. O fator de compressibilidade generalizado usando a equação de Lee–Kesler é uma opção na lista de equações de estado do programa ThermoSolver.

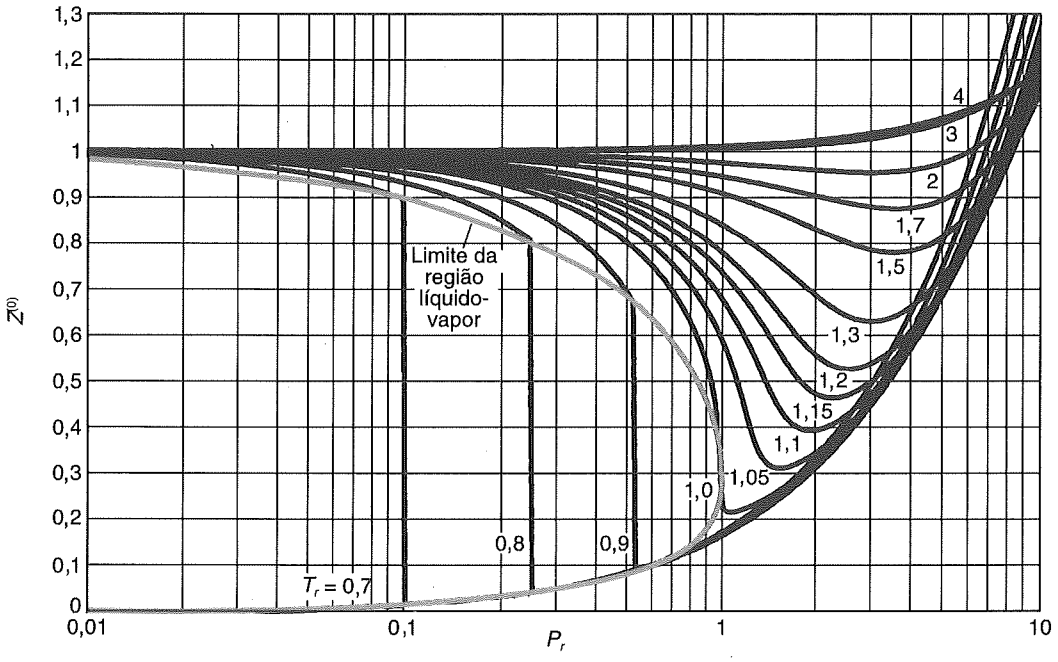


Figura 4.13 Fator de compressibilidade generalizado — termo de fluido simples. Baseado na equação de estado de Lee–Kesler.

[11]Veja o Apêndice E para saber como calculá-las.

[12]O valor de Lee e Kesler para o fator de compressibilidade crítico ($P_r = 1$ e $T_r = 1$) corresponde ao ponto de inflexão da isoterma crítica, enquanto as Tabelas C.1 e C.2 fornecem o valor obtido diretamente da solução da equação de estado.

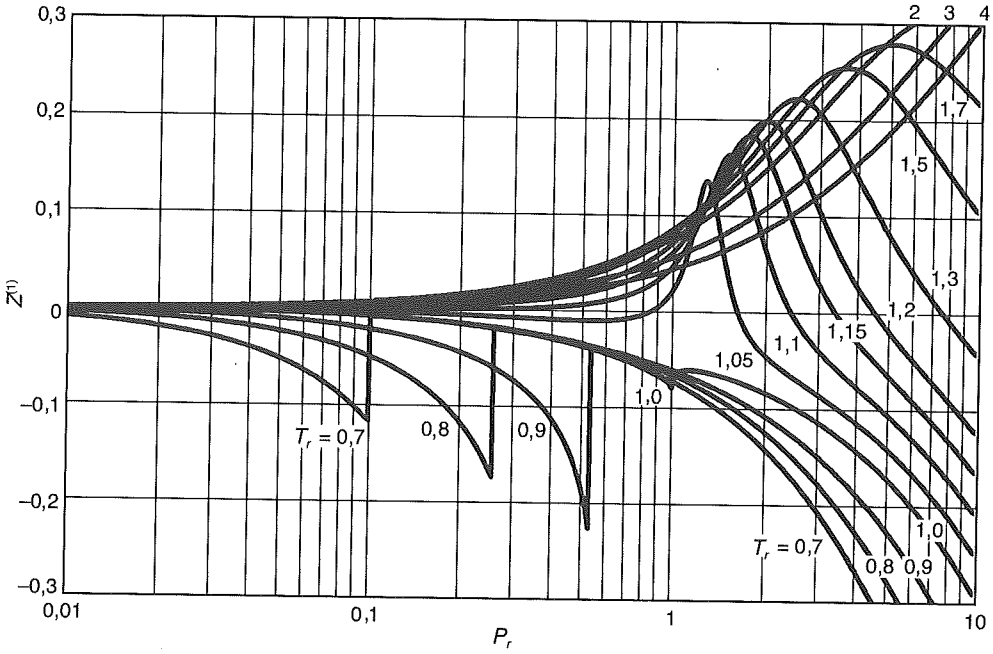


Figura 4.14 Fator de compressibilidade generalizado — termo de correção baseado na equação de estado de Lee–Kesler.

▶ EXEMPLO 4.9
Cálculo de v pela Equação de Estado de Redlich–Kwong e pelas Tabelas de Compressibilidade Generalizada

Calcule o volume ocupado por 10 kg de butano a 50 bar e 60°C usando a equação de Redlich–Kwong e as tabelas de compressibilidade generalizada.

SOLUÇÃO *Usando a equação de estado de Redlich–Kwong*

Determinamos primeiramente os parâmetros de Redlich–Kwong a e b usando as propriedades críticas:

$$a = \frac{0{,}42748R^2T_c^{2{,}5}}{P_c} = 29{,}08\left[\frac{\text{J K}^{1/2}\text{m}^3}{\text{mol}^2}\right] \quad \text{e} \quad b = \frac{0{,}08664RT_c}{P_c} = 8{,}09 \times 10^{-5}\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right]$$

Com esses parâmetros, podemos usar a equação de Redlich–Kwong:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)}$$

Resolvendo por tentativa e erro, obtemos

$$v = 1{,}2 \times 10^{-4}\ [\text{m}^3/\text{mol}]$$

e

$$V = \frac{m}{MW} \times v = \frac{10}{0{,}05812} \times 1{,}20 \times 10^{-4} = 0{,}021\ [\text{m}^3]$$

Usando as tabelas de compressibilidade

Determinamos primeiro P_r, T_r e ω:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{50\,\text{bar}}{38{,}9\,\text{bar}} = 1{,}32, \qquad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{333{,}2\ K}{345{,}2\ K} = 0{,}78, \qquad \text{e} \qquad \omega = 0{,}199$$

A partir das Tabelas C.1 e C.2, obtemos:

	z^0			z^1	
	P_r			P_r	
T_r	1,3	1,4	T_r	1,3	1,4
0,75	0,2142	0,2303	0,75	−0,0871	−0,0934
0,78 (interpolada)	**0,2116**	**0,2274**		**−0,0843**	**−0,0903**
0,80	0,2099	0,2255	0,80	−0,0825	−0,0883

Através de uma dupla interpolação linear, cuja primeira interpolação é mostrada na tabela, obtemos

$$z^{(0)} = 0{,}2116 + \frac{0{,}02}{0{,}1}(0{,}2274 - 0{,}2116) = 0{,}2148$$

$$z^{(1)} = -0{,}0843 + \frac{0{,}02}{0{,}1}(-0{,}0903 - (-0{,}0843)) = -0{,}0855$$

Assim,

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} = 0{,}198$$

O baixo valor para o fator de compressibilidade indica que o butano é um líquido. Resolvendo agora para o volume:

$$v = \frac{zRT}{P} = \frac{0{,}198 \times 8{,}314 \times 333{,}15}{50 \times 10^5} = 1{,}1 \times 10^{-4}\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right]$$

e

$$V = \frac{m}{MW} \times v = \frac{10}{0{,}05812} \times 1{,}1 \times 10^{-4} = 0{,}019\ [\text{m}^3]$$

As tabelas de compressibilidade e a equação de Redlich–Kwong dão valores semelhantes para o butano líquido a 50 bar e 60°C. ◀

▶ 4.5 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS PARA MISTURAS

Em processos químicos, estamos em geral preocupados com misturas. Como um número infinito de misturas é possível, a abordagem mais prática para usar equações de estado é obter "regras de mistura" por meio das quais desenvolvemos equações para as propriedades da mistura com base em dados dos componentes puros. Somente a equação de virial apresenta uma base teórica para as regras de mistura. Algumas regras de mistura são *ad hoc*, propostas muito mais por conveniência matemática do que baseadas em qualquer fundamento teórico. Outras regras de mistura para equações de estado, no entanto, podem ser relacionadas à origem física dos termos envolvidos.

Vejamos como podemos desenvolver regras de mistura de acordo com as propostas feitas originalmente por van der Waals para a sua equação de estado. Conforme vimos, o parâmetro a de van der Waals está relacionado com a força atrativa entre duas moléculas, enquanto podemos considerar o parâmetro b de van der Waals associado ao volume ocupado por uma molécula. Uma representação esquemática de uma mistura binária das espécies 1 e 2 é mostrada na Figura 4.15. O termo a_1 de van der Waals representa a interação atrativa entre duas moléculas da espécie 1, como mostra a figura. Essas interações estão baseadas na chamada interação de dois corpos; ou seja, uma molécula "1" tem que encontrar uma outra molécula "1". Isto ocorrerá proporcionalmente à fração molar da primeira molécula "1" vezes a fração molar da outra molécula "1", ou seja, y_1^2. De modo semelhante, a interação 2-2 ocorrerá proporcionalmente a y_2^2. A interação entre duas espécies distintas 1-2 ocorrerá proporcionalmente a $y_1 y_2$, pois uma molécula "1" tem que encontrar uma molécula "2", enquanto

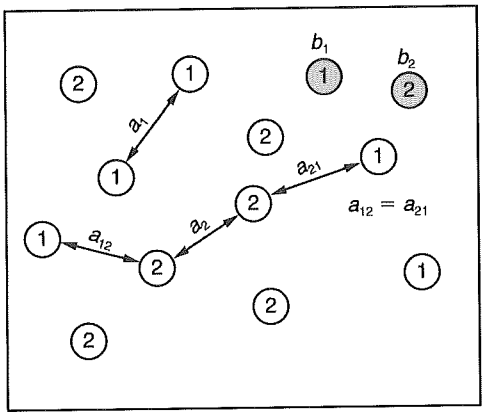


Figura 4.15 Interações de van der Waals em uma mistura binária das espécies 1 e 2.

a interação 2-1 é proporcional a y_2y_1. Somando todas essas interações atrativas, considerando as suas proporcionalidades relativas, temos

$$a_{\text{mis}} = y_1^2 a_1 + y_1 y_2 a_{12} + y_2 y_1 a_{21} + y_2^2 a_2 \tag{4.75}$$

Entretanto, as interações 1-2 e 2-1 são equivalentes, Logo,

$$a_{12} = a_{21} \tag{4.76}$$

Assim, a regra de mistura dada pela Equação 4.75 se simplifica para

$$a_{\text{mis}} = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_2 \tag{4.77}$$

O coeficiente cruzado é determinado freqüentemente a partir de dados das substâncias puras de acordo com

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \tag{4.78}$$

ou, se são disponíveis dados para o par de substâncias na forma do parâmetro de interação binária, k_{12}, o coeficiente cruzado pode ser escrito como

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}(1 - k_{12}) \tag{4.79}$$

O coeficiente b de van der Waals representa o volume excluído; assim, seu valor é determinado, na média, por

$$b_{\text{mis}} = y_1 b_1 + y_2 b_2 \tag{4.80}$$

Uma extensão das regras de mistura anteriores para uma mistura multicomponente pode ser escrita como

$$a_{\text{mis}} = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \tag{4.81}$$

onde $a_{ii} = a_i$, e

$$b_{\text{mis}} = \sum_i y_i b_i \tag{4.82}$$

As regras de mistura definidas pelas Equações (4.79), (4.81) e (4.82) podem ser aplicadas a qualquer equação de estado cúbica do tipo da de van der Waals — como, por exemplo, a equação de Redlich–Kwong, a equação de Soave–Redlich–Kwong e a equação de Peng–Robinson. Para estas últimas equações, a Equação (4.81) é escrita como:

$$a_{\text{mis}} = \sum_i \sum_j y_i y_j [a\alpha(T)]_{ij} \tag{4.83}$$

Vamos agora considerar a aplicação das regras de mistura à equação de virial. Como existe uma base teórica para os coeficientes de virial em termos das interações intermoleculares, podemos relacionar os coeficientes de virial para misturas em termos de potenciais intermoleculares através da Equação (4.61) *sem nenhuma* suposição arbitrária; ou seja, essas regras de mistura são resultados rigorosos da mecânica estatística. Considere primeiro uma mistura binária de 1 e 2. Novamente, existem três tipos diferentes de interações de "dois corpos" características do segundo coeficiente de virial: as interações 1-1 caracterizadas por Γ_{11} e, portanto, B_{11}, as interações 2-2 caracterizadas por Γ_{22} e B_{22}, e as interações 1-2 caracterizadas por Γ_{12} e B_{12}. Os três segundos coeficientes de virial característicos dessas interações dependem *somente* do potencial intermolecular; eles são independentes da densidade e da composição. Assim, o segundo coeficiente de virial para uma mistura binária é proporcional ao número de todas as possíveis interações binárias ponderadas pela quantidade de espécies presentes. Ele é determinado por

$$B_{\text{mis}} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \tag{4.84}$$

sendo $B_{12} = B_{21}$. Observe que B_{mis} se refere ao parâmetro para a mistura inteira e é diferente de B_{12}, que se refere a uma interação binária específica. Em geral, para uma mistura de n componentes, o segundo coeficiente de virial é dado por

$$B_{\text{mis}} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} y_i y_j B_{ij} \tag{4.85}$$

De modo semelhante, o terceiro coeficiente de virial, que depende das interações de três corpos, pode ser escrito como

$$C_{\text{mis}} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} y_i y_j y_k C_{ijk} \tag{4.86}$$

Assim, para nosso sistema binário, por exemplo:

$$C_{\text{mis}} = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222} \tag{4.87}$$

sendo $C_{112} = C_{121} = C_{211}$. Uma vez mais, a fundamentação teórica das equações de virial está baseada na mecânica estatística, o que garante a validade desta extensão para misturas e faz com que elas se tornem uma ferramenta poderosa. Na realidade, a equação de virial é a única equação de estado para a qual regras de mistura rigorosas estão disponíveis.

Para aplicar os estados correspondentes e correlações generalizadas a misturas, precisamos de uma expressão que relacione as propriedades pseudocríticas, as propriedades críticas da mistura e as propriedades críticas dos componentes puros. Existem muitas regras de mistura. A aproximação mais simples e mais comumente usada é conhecida como regras de Kay. A temperatura pseudocrítica, T_{pc}, é determinada calculando-se a média das temperaturas críticas de cada um dos componentes ponderada pelas quantidades dos componentes presentes na mistura:

$$T_{pc} = \sum y_i T_{c,i} \tag{4.88}$$

Semelhantemente, a pressão pseudocrítica, P_{pc}, e o fator acêntrico, ω_{pc}, são dados por

$$P_{pc} = \sum y_i T_{c,i} \tag{4.89}$$

e

$$\omega_{pc} = \sum y_i \omega_{c,i} \tag{4.90}$$

respectivamente. Não há absolutamente *nenhuma* base para essas regras além da conveniência. Como alternativa, também tem sido utilizada uma regra de combinação baseada na média geométrica para a temperatura crítica:

$$T_{pc,ij} = \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \tag{4.91}$$

Esta expressão pode ser estendida para incluir um parâmetro adicional, o parâmetro de interação binária, k_{ij}, de modo a ajustar melhor os dados experimentais:

$$T_{pc,ij} = \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}}(1 - k'_{ij}) \tag{4.92}$$

A relação entre regras de mistura e as propriedades termodinâmicas de misturas ainda não é um assunto totalmente dominado, o que justifica a execução de mais pesquisas sobre o assunto.

▶ EXEMPLO 4.10
Cálculos PvT para Substâncias Puras e Misturas

Calcule as seguintes propriedades:

(a) O volume ocupado por 20 kg de propano a 100°C e 70 bar
(b) A pressão necessária para encher um recipiente de 0,1 m³ para armazenar 50 moles de propano, à temperatura ambiente
(c) A pressão necessária para encher um recipiente de 0,1 m³ para armazenar uma mistura de 20 moles de propano e 30 moles de etano, à temperatura ambiente

Como uma estratégia geral, primeiro confira se as condições são adequadas para se admitir comportamento de gás ideal. Se isto ocorrer, $Pv = RT$ pode ser usada. Se não, temos que usar uma aproximação que incorpore a não-idealidade. Se P e T forem dados, podemos usar as *tabelas de compressibilidade* diretamente.

Se T e v são dados, uma equação de estado da forma $P = f(T, v)$ é mais fácil, uma vez que podemos calcular P diretamente. Uma equação de estado precisa é a *equação de Redlich–Kwong*:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{1/2} v(v + b)}$$

na qual as expressões para os parâmetros a e b podem ser encontradas usando-se o princípio dos estados correspondentes:

$$a = \frac{0{,}42748R^2T_c^{2{,}5}}{P_c} \quad \text{e} \quad b = \frac{0{,}08664RT_c}{P_c}$$

Por que escolhemos esta equação em vez da equação de van der Waals?

(a) A 70 bar, propano não é um gás ideal. Como T e P são dados, podemos usar as tabelas de compressibilidade diretamente. Primeiro, precisamos encontrar a pressão reduzida e a temperatura reduzida usando os parâmetros críticos dados no Apêndice A:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{70\,\text{bar}}{42{,}4\,\text{bar}} = 1{,}65 \quad \text{e} \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{373\,K}{370\,K} = 1{,}01$$

Também temos que obter o valor do fator acêntrico:

$$\omega = 0{,}153$$

Interpolando os dados das Tabelas C.1 e C.2,

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} = 0{,}2822 + 0{,}153 \times (-0{,}0670) = 0{,}272$$

Assim, $$V = nv = \frac{m}{MW}\left(\frac{zRT}{P}\right) = \frac{20 \times 10^3}{44}\left(\frac{0{,}272 \times 8{,}314 \times 373}{70 \times 10^5}\right) = 0{,}0548\,\text{m}^3$$

(b) Aqui T e v são dados, de modo que podemos usar a equação de Redlich–Kwong. Substituindo os valores das propriedades críticas ($P_c = 42{,}24$ bar e $T_c = 370$ K):

$$a = \frac{0{,}42748R^2T_c^{2{,}5}}{P_c} = 18{,}35\,\frac{\text{JK}^{1/2}\text{m}^3}{\text{mol}^2} \quad \text{e} \quad b = \frac{0{,}08664\,RT_c}{P_c} = 6{,}29 \times 10^{-5}\,\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Estes parâmetros fornecem (para temperatura ambiente = 295 K):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} = 1{,}01\ \text{MPa}$$

(c) Agora temos uma mistura de propano (1) e etano (2), de modo que temos que empregar regras de mistura. Podemos usar a_1 e b_1 do propano como calculados anteriormente. Para o etano ($P_c = 48{,}7$ bar e $T_c = 305{,}5$ K),

$$a_2 = \frac{0{,}42748R^2T_c^{2{,}5}}{P_c} = 9{,}90\,\frac{\text{JK}^{1/2}\text{m}^3}{\text{mol}^2} \quad \text{e} \quad b_2 = \frac{0{,}08664\,RT_c}{P_c} = 4{,}52 \times 10^{-5}\,\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Usaremos as regras de mistura de van der Waals com $y_1 = 0{,}4$ e $y_2 = 0{,}6$:

$$a_{\text{mis}} = y_1^2a_1 + 2y_1y_2\sqrt{a_1a_2} + y_2^2a_2 \qquad b_{\text{mis}} = y_1b_1 + y_2b_2$$

Isto dá

$$a_{\text{mis}} = 9{,}73\,\frac{\text{JK}^{1/2}\text{m}^3}{\text{mol}^2} \quad \text{e} \quad b_{\text{mis}} = 5{,}23 \times 10^{-5}\,\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Substituindo na equação de Redlich–Kwong:

$$P = \frac{RT}{v-b_{\text{mis}}} - \frac{a_{\text{mis}}}{T^{1/2}v(v+b_{\text{mis}})} = 1{,}12\ \text{MPa}$$

Observe que as pressões dadas nos itens (b) e (c) são muito altas para que a lei do gás ideal seja precisa ◀

▶ 4.6 RESUMO

Neste capítulo, estudamos as **equações de estado** que relacionam as propriedades mensuráveis P, v e T. Exemplos incluem **equações cúbicas de estado** (por exemplo, van der Waals, Redlich–Kwong, Peng–Robinson), a **equação de virial** (com diferentes formas específicas) e as **tabelas/gráficos de compressibilidade generalizada**. A equação de Rackett nos permite calcular o volume molar de líquidos saturados, enquanto o **coeficiente de expansão térmica** e a **compressibilidade isotérmica** nos permitem determinar como corrigir os volumes de líquidos e sólidos com a temperatura e a pressão, respectivamente.

Desenvolvemos a compreensão da forma fundamental dessas equações estudando o comportamento molecular das substâncias químicas. A energia "molecular", ou energia interna, u, pode ser dividida em duas partes: *energia cinética molecular* e *energia potencial molecular*. No Capítulo 1, vimos que a energia cinética molecular é proporcional à propriedade macroscópica temperatura. Neste capítulo, identificamos os fundamentos para a interpretação da energia potencial entre as moléculas. Especificamente, relacionamos as interações intermoleculares com: **cargas pontuais**, **dipolos**, **dipolos induzidos**, **interações de dispersão (London)**, **forças repulsivas** e **efeitos químicos**. Interações dipolo–dipolo, dipolo induzido e dispersão, todas apresentam uma dependência de r^{-6} na distância entre as moléculas e são chamadas, em conjunto, **forças de van der Waals**. Os parâmetros moleculares, **momento de dipolo** e **polarizabilidade**, determinam a magnitude dessas interações.

As hipóteses moleculares do modelo de gás ideal foram suavizadas para desenvolver a equação de estado de van der Waals, fazendo-se a inclusão de um termo atrativo r^{-6} e um termo repulsivo de esfera rígida. Esta equação ilustra heuristicamente como podem ser aplicados conceitos moleculares no desenvolvimento de uma equação de estado. Na realidade, foi mostrado que as equações cúbicas precisas que foram desenvolvidas desde a época de van der Waals apresentam a mesma forma geral. Como alternativa, a equação de virial é o resultado de uma expansão em série de potências do fator de compressibilidade, em densidade molar ou em pressão.

Os parâmetros em uma dada equação de estado têm que ser determinados antes de sua utilização. A melhor abordagem é ajustar esses parâmetros a dados experimentais medidos. Quando não dispomos de dados experimentais, podemos utilizar o **princípio dos estados correspondentes**. Em nível molecular, o princípio dos estados correspondentes estabelece que a energia potencial adimensional é a mesma para todas as substâncias. Em nível macroscópico, esse princípio se expressa no enunciado de que todos os fluidos à mesma temperatura reduzida e pressão reduzida têm o mesmo fator de compressibilidade. Aplicamos o princípio dos estados correspondentes para relacionar os parâmetros das equações de estado à temperatura e pressão críticas observando que existe um ponto de inflexão na isoterma crítica no ponto crítico. Foram fornecidas as expressões para as seguintes equações cúbicas: van der Waals [Equações (4.39) e (4.40)], Redlich–Kwong [Equações (4.47) e (4.48)] e Peng–Robinson [Equações (4.52) a (4.55)].

Podemos estender o princípio dos estados correspondentes para representar diferentes classes de moléculas com base na natureza específica das interações intermoleculares envolvidas. Uma forma de atingir este objetivo é utilizar um terceiro parâmetro — o **fator acêntrico de Pitzer**, ω. Podemos, assim, escrever o fator de compressibilidade em termos de $z^{(0)}$, que representa moléculas simples, e $z^{(1)}$, um fator de correção para a "não-esfericidade":

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \tag{4.74}$$

Tanto $z^{(0)}$ como $z^{(1)}$ só dependem de T_r e P_r. Valores para $z^{(0)}$ e $z^{(1)}$ *versus* P_r para diferentes valores de T_r são apresentados nos **gráficos de compressibilidade generalizada** e mostrados nas Figuras 4.13 e 4.14, respectivamente. Também são apresentados nas Tabelas C.1 e C.2 no Apêndice C. Esses gráficos e tabelas são baseados na equação de estado de Lee–Kesler (veja Apêndice E).

Usamos **regras de mistura** para estender as equações de estado a misturas. As regras de mistura nos permitem extrapolar essas equações para misturas, basicamente utilizando dados dos componentes puros. Regras de mistura para parâmetros a e b, do tipo de van der Waals, foram desenvolvidas com base em uma interação atrativa de dois corpos e repulsão de esferas rígidas, respectivamente. O parâmetro de interação binária nos permite descrever melhor o coeficiente cruzado, a_{12}; porém, são necessários dados de mistura. Regras de mistura para os coeficientes de virial apresentam uma base teórica. Regras de mistura para o segundo coeficiente de virial, B, são baseadas em interações de dois corpos; para o terceiro coeficiente de virial, C, são baseadas em interações de três corpos; e assim por diante. Finalmente, foram apresentadas as **regras de Kay** e, por meio delas, podemos encontrar as propriedades pseudocríticas da mistura a partir das propriedades dos componentes puros. Esses valores nos permitem utilizar os gráficos/tabelas de compressibilidade generalizada para misturas.

▶ 4.7 PROBLEMAS

4.1 A temperaturas muito *altas*, um gás pode ser ionizado e permanecer em equilíbrio termodinâmico. Considere o caso do gás contendo *somente* íons, A^+. Seu professor pede que você proponha uma equação de estado simples (com um parâmetro) para esse gás. A monitora deixa para você um bilhete em que diz ter ajustado os dados PvT a uma equação de estado da forma:

$$\left(P_{A^+} + \frac{a}{v_{A^+}^n}\right) v_{A^+} = RT$$

Ela diz que os dados se ajustaram bem a esta equação, mas, infelizmente, não lhe deixou nenhum resultado numérico. Você tem uma reunião com o professor dentro de 10 minutos e não encontra a monitora em parte alguma! Para estar pronto para a reunião, você precisa responder às seguintes perguntas:
(a) A forma dessa equação é razoável? Explique.

(b) Que sinal você esperaria para a constante a? Essa constante será um número pequeno ou grande? Explique.
(c) Que número você usará para n (pode ser uma fração)? Quais são as unidades de a? Escreva detalhadamente o seu trabalho.

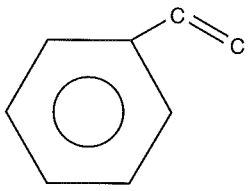
4.2 Considere uma mistura de O_2 (a) e C_3H_8 (b):
(a) Escreva as expressões para as interações atrativas Γ_{aa}, Γ_{bb} e Γ_{ab} como uma função da distância entre as moléculas, r.
(b) Como Γ_{ab} se compara a $\sqrt{\Gamma_{aa}\Gamma_{bb}}$?
(c) Escreva uma expressão geral para a interação intermolecular atrativa média em uma mistura como função das frações molares de O_2 e C_3H_8 representadas por y_a e y_b, respectivamente.

4.3 Considere o $BClH_2$. Em cada um dos casos a seguir, quando você espera que o fator de compressibilidade seja próximo da unidade? Explique.
(a) A 300 K, 10 bar ou a 300 K, 20 bar
(b) A 300 K, 20 bar ou 1000 K, 20 bar
(c) Considere uma mistura de $BClH_2$ e H_2 a 300 K, 10 bar. Faça um esboço qualitativo do gráfico do fator de compressibilidade contra a fração molar de $BClH_2$. Destaque qualquer característica importante.

4.4 Você voltou para o seu quarto ontem, tarde da noite, levando uma xícara de café. Porém, como o café estava muito quente e a xícara era de papelão, você não agüentou o calor e acabou deixando-a cair, derramando todo o conteúdo. Como havia pago a lavanderia naquele mesmo dia, você fica chateado, principalmente porque ainda tem muita matéria de termodinâmica para estudar e a sua última calça limpa está agora manchada de café.

Você tem saudade dos velhos tempos das xícaras de poliestireno (Styrofoam), que nunca ficavam quentes. Sendo um estudante ambicioso (e procurando uma distração), você decide propor um processo de reciclagem do poliestireno (Styrofoam), de modo que as preocupações ambientais não mais serão motivo para que as cafeterias deixem de usar este excelente material isolante.

Depois de algumas horas, você tem o que pensa ser um processo muito razoável (você não vê a hora de entrar em contato com o departamento de patentes!) e tem apenas que fazer alguns pequenos ajustes. No processo de purificação, você acredita ter reduzido o poliestireno a seu monômero, o estireno, mostrado a seguir:



estireno

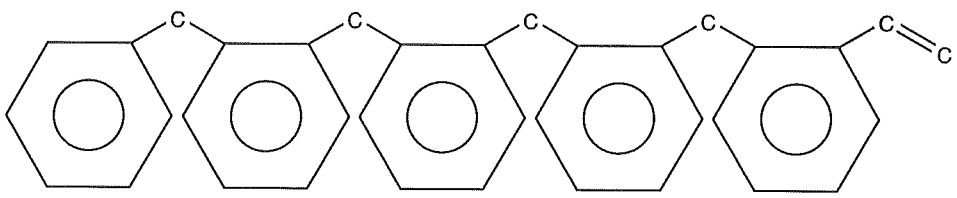
Neste caso, o reator consistiria em 100 moles de estireno em um volume de 30 L a uma pressão de 10 bar. Você está preocupado com que a temperatura esteja além do limite da decomposição do estireno, 289°C.

Como está estudando para a prova de termodinâmica e há pouco estudou a equação de van der Waals, você deseja decidir se esta seria uma equação de estado adequada.
(a) Que desvios da idealidade você esperaria nessas condições de reação? Em ordem de importância, liste os tipos de forças intermoleculares que você acha que contribuem para a não-idealidade. A equação de van der Waals é apropriada? Explique.
(b) Sua busca pelos valores experimentais para as constantes de van der Waals, a e b, é inútil; porém, você encontra valores para as constantes críticas do estireno:

$$P_c = 39 \text{ bar}$$

$$T_c = 374°C$$

Calcule a temperatura do reator, *usando a equação de van der Waals*. O estireno se decompõe?
(c) Seu colega, que está freqüentando as aulas de polímeros, diz que provavelmente o poliestireno não se reduziu a um monômero, mas que ainda existe em forma de uma cadeia reduzida de polímero, talvez com o comprimento de cinco monômeros:



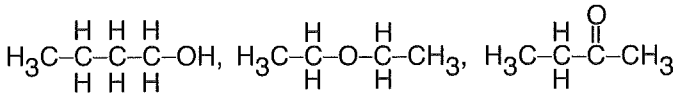
Usando somente a informação anterior, quais são os valores razoáveis para as constantes de van der Waals, a e b, dessa cadeia reduzida de polímero? Explique.
(d) Calcule a temperatura no reator nas mesmas condições de volume, pressão do reator e massa inicial de Styrofoam que para o item (b), exceto quanto ao fato que você tem um polímero de cinco unidades em vez do monômero. Explique a diferença entre os valores para este cálculo e para aquele calculado no item (b). A decomposição ocorrerá (admita a decomposição em torno de 289°C)?

4.5 A força de London está relacionada diretamente com as polarizabilidades das moléculas correspondentes. Considere a seguinte tabela de polarizabilidade molecular, α:

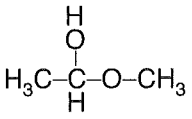
Espécies	$\alpha(10^{25}\ cm^3)$
CH_4	26
C_2H_6	44,7
C_3H_8	62,9
CH_3Cl	45,6
CH_2Cl_2	64,8
$CHCl_3$	82,3
CCl_4	105

A partir destes dados, proponha um modelo que leve em conta a contribuição de cada átomo para a polarizabilidade de uma molécula. Faça a previsão das polarizabilidades do C_4H_{10} e do C_2H_5Cl.

4.6 A função potencial de Lennard–Jones é freqüentemente usada para descrever a energia potencial molecular entre duas substâncias. Classifique cada um dos conjuntos de substâncias, vistos a seguir, em termos dos parâmetros de Lennard–Jones σ e ε, do maior para o menor. Se não houver qualquer diferença notável, diga que eles são aproximadamente iguais. Explique suas escolhas usando argumentos moleculares.
(a) O_2, S_2, I_2
(b)



4.7 Usando o conhecimento que você tem de forças intermoleculares, explique as seguintes observações:
(a) A 300°C e 30 bar, a energia interna da água é menor que a 300°C e 20 bar.
(b) A 300 K e 30 bar, o fator de compressibilidade do isopropanol ($H_3CCOHCH_3$) é menor que o do *n*-pentano (C_5H_{12}), mas a 500 K e 30 bar, o fator de compressibilidade do isopropanol ($H_3CCOHCH_3$) é maior que o do *n*-pentano (C_5H_{12}).



4.8 Faça uma comparação entre 1 mol de NH_3, a 10 bar e 500 K, se comportando como um gás real (ou seja, considerando suas interações intermoleculares) e 1 mol de NH_3, a 10 bar e 500 K, que se comporta como um gás ideal (ou seja, hipoteticamente as interações intermoleculares estão "desligadas"). Responda às perguntas a seguir usando argumentos ***moleculares***. Explique sua escolha com diagramas e descrições das interações envolvidas.
(a) Em que caso o fator de compressibilidade, z, é maior?
(b) Em que caso a energia interna, u, é mais alta?
(c) Em que caso a entropia, s, é maior? Você precisa considerar somente a contribuição "espacial" da entropia.

4.9 Compare 1 mol de NH_3 a 10 bar e 500 K, com 1 mol de Ne, a 10 bar e 500 K. Responda às perguntas a seguir usando argumentos *moleculares*. Explique sua escolha com diagramas e descrições das interações envolvidas.
(a) Em que caso o fator de compressibilidade, z, é maior?
(b) Em que caso a entropia, s, é maior? Você precisa considerar somente a contribuição "espacial" da entropia.

4.10 Considere 2 átomos de Ar a 25 bar e 300 K:
(a) Qual é a distância média entre eles (em Å)?
(b) Calcule a energia potencial *gravitacional* (entre os dois átomos).
(c) Calcule a energia potencial devida às interações de London.
(d) Compare os valores obtidos nos itens (b) e (c).

4.11 Conforme foi discutido neste capítulo, o termo repulsivo no potencial de Lennard–Jones deveria ter uma dependência exponencial em vez de r^{-12}. Faça uma comparação gráfica entre as características do potencial de Lennard–Jones e as de um potencial que tenha o mesmo termo atrativo, mas cujo termo repulsivo seja dado por:

$$C_1 e^{C_2/r}$$

C_1 e C_2 são constantes que você precisa escolher a fim de que o termo dado anteriormente se ajuste, o melhor possível, ao potencial de Lennard–Jones (Figura 4.8). Comente a respeito das diferenças entre essas funções potenciais.

4.12 Calcule a força de ligação em [eV] de um íon sódio em um cristal de NaCl. Para a rede salina:
(a) Considere *somente* os seis íons Cl^- vizinhos mais próximos. Os íons Cl^- estão a uma distância r = 2,76 Å do íon de Na^+.
(b) Além dos seis íons Cl^- vizinhos mais próximos, considerados anteriormente, inclua doze íons Na^+ vizinhos mais próximos a uma distância $\sqrt{2}r$.
(c) Agora inclua os oito íons Cl^- vizinhos mais próximos a uma distância $\sqrt{3}r$.
(d) Finalmente, inclua os próximos seis íons Na^+ a uma distância $2r$.

4.13 Os pontos de ebulição normais de alguns silanos halogenados são dados a seguir. Explique a magnitude dos valores tabelados em termos de forças intermoleculares.

Substância	$SiClF_3$	$SiBrF_3$	$SiCl_3F$	$SiBr_3F$	$SiICl_3$
Ponto de ebulição [°C]	−70,0	−41,7	12,2	83,8	114

4.14 Usando os dados da Tabela 4.2, estime o comprimento de equilíbrio para a ligação que existiria em uma molécula de Xe_2.

4.15 Calcule os parâmetros de van der Waals a partir dos dados de ponto crítico para os seguintes gases: He, CH_4, NH_3 e H_2O. Explique as magnitudes relativas de a e b usando argumentos físicos.

4.16 Calcule o parâmetro de van der Waals b para CH_4,C_6H_6 e CH_3OH. Com base nesses valores, calcule o diâmetro molecular de cada uma das substâncias. Compare os valores obtidos com os da Tabela 4.2.

4.17 Calcule o parâmetro de van der Waals a para CH_4, C_6H_6 e CH_3OH. Com base nesses valores, calcule o valor de C_6 para cada uma das substâncias. Compare os valores obtidos com os calculados através da Equação (4.13).

4.18 A Tabela 4.3 compara as equações de estado de van der Waals (1873), de Redlich–Kwong (1949) e de Peng–Robinson (1976) escritas na mesma forma. Com base nas interações intermoleculares, analise qualitativamente como a evolução das equações pode ter dado resultados mais precisos.

4.19 Considere um cilindro provido com um pistão que contém 2 mol de H_2O a 1000 K. Calcule quanto trabalho é necessário para comprimir esse gás, isotérmica e reversivelmente, de 10 L para 1 L, em cada um dos casos propostos a seguir:
(a) Use o modelo do gás ideal para a água.
(b) Use a equação de Redlich–Kwong para relacionar P, v e T:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)}$$

onde $\quad a = 14{,}24\,[(\mathrm{JK}^{1/2}\mathrm{m}^3)/\mathrm{mol}^2]$ e $b = 2{,}11 \times 10^{-5}\,[\mathrm{m}^3/\mathrm{mol}]$

(c) Use as tabelas de vapor.
Compare esses três métodos.

4.20 Escreva a equação de van der Waals na forma da equação de virial (tanto em pressão quanto em volume molar).

4.21 Mostre que a Equação (4.58) pode ser obtida reescrevendo-se a expansão da equação de virial em pressão [Equação (4.57)] em termos da expansão de virial no inverso do volume molar [Equação (4.56)].

4.22 Considere a equação de estado de Berthelot dada a seguir. Mostre como calcular as constantes a e b usando somente dados de ponto crítico.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2}$$

4.23 Encontre a forma reduzida da equação de estado de Berthelot.

4.24 (a) Use os dados nas tabelas de vapor e obtenha uma expressão para o segundo coeficiente de virial para o vapor d'água.

(b) Calcule o valor do B_{H_2O} usando o princípio dos estados correspondentes. Compare o valor calculado ao que foi obtido no item (a). Um valor útil é:

$$v_c = 56\,[\text{cm}^3/\text{mol}]$$

4.25 Calcule a pressão de saturação do n-pentano a 90°C aplicando a regra da "área igual" para (a) a equação de Redlich–Kwong; (b) a equação de Peng–Robinson. Compare esses resultados ao valor medido, que é igual a 5,7 bar.

4.26 A −30°C, a pressão de saturação do etano é 10,6 bar. Calcule as densidades das fases líquida e vapor usando a equação de Peng–Robinson. Compare aos valores encontrados na literatura para as densidades do líquido e do vapor: 0,468 e 0,0193 g/cm^3.

4.27 Bem-vindo à Cia. de Gás Castor! Sua primeira tarefa é fazer um cálculo aproximado da venda anual dos nossos gases, grau superpuro, nitrogênio e oxigênio.

(a) A quantidade aproximada de vendas de N_2 é de 30.000 unidades por ano. Considere que o volume do cilindro é de 43 L, a pressão é 12.400 kPa e o preço é R$20,00/kg. Compare seu resultado àquele que você obteria através do modelo do gás ideal.

(b) Repita para 30.000 unidades de O_2 a 15.000 kPa e R$30,00/kg.

4.28 Deduza as Equações (4.47) até (4.50) usando a aproximação do Exemplo 4.7.

4.29 Usando as tabelas de vapor, calcule os valores para o coeficiente de expansão térmica, β, e a compressibilidade isotérmica, κ, da água líquida a 20°C e 100°C.

4.30 Use a equação de Rackett para calcular o volume molar da fase líquida de cada uma das substâncias listadas a seguir, à mesma temperatura à qual os dados experimentais são informados. Para quais substâncias o erro percentual absoluto foi o maior? O menor? A tendência pode ser explicada por conceitos moleculares?

(a) metano (CH_4), $v_{exp} = 37{,}7$ cm^3/mol a 111 K

(b) etano (C_2H_6), $v_{exp} = 54{,}8$ cm^3/mol a 183 K

(c) n-octano (C_8H_{18}), $v_{exp} = 162{,}5$ cm^3/mol a 293 K

(d) água (H_2O), $v_{exp} = 18{,}0$ cm^3/mol a 293 K

(e) ácido acético ($C_2H_4O_2$), $v_{exp} = 57{,}2$ cm^3/mol a 293 K

4.31 Calcule o seguinte:

(a) o volume ocupado por 20 kg de etano a 70°C e 30 bar

(b) a pressão necessária para encher um recipiente de 0,1 m^3, à temperatura ambiente, de modo a armazenar 40 kg de etano

4.32 Calcule o volume ocupado por 50 kg de propano a 35 bar e 50°C, usando o seguinte:

(a) O modelo do gás ideal

(b) A equação de estado de Redlich–Kwong

(c) A equação de estado de Peng–Robinson

(d) As tabelas/gráficos de compressibilidade

(e) O programa ThermoSolver

4.33 Para uma experiência de demonstração em sala de aula, deseja-se ter um tubo de vidro selado, contendo uma substância pura que pode passar para seu estado crítico devido ao aquecimento do tubo na mão de uma pessoa. Assim, à temperatura ambiente o frasco deve conter um líquido e seu vapor.

(a) A partir da tabela de propriedades críticas, selecione uma substância adequada para ser usada dentro do tubo selado.

(b) A que magnitude de pressões o tubo tem que resistir?

(c) Para um tubo selado de 100 cm^3, quanta substância deve ser inserida no mesmo?

(d) Descreva as mudanças que ocorrem dentro do frasco quando ele é aquecido, se ele contiver uma quantidade de substância menor do que aquela calculada no item (c).

4.34 Compare o fator de compressibilidade do metano a $T_r = 1{,}1$ e $P_r = 1{,}2$ usando a equação de estado de Peng–Robinson com o valor encontrado nos gráficos/tabelas de compressibilidade. Repita os cálculos para o metanol.

4.35 Usando os gráficos/tabelas de compressibilidade generalizada, calcule o volume molar da amônia a 92°C e 306,5 bar. Qual é o estado físico da amônia?

4.36 Use a equação de Redlich–Kwong para calcular o tamanho do recipiente necessário para armazenar 30 kg de acetileno misturados com 50 kg de *n*-butano a 30 bar e 450 K. O coeficiente de interação binária é dado por $k_{12} = 0{,}092$.

4.37 Você deseja usar a equação de estado de Redlich–Kwong para descrever uma mistura de dióxido de carbono (1) e tolueno (2). Para ser tão preciso quanto possível em relação às regras de mistura, você quer incluir o parâmetro de interação binária, k_{12}. Na literatura, você encontra referência a uma experiência realizada nas seguintes condições:

n_1	2,0 mol
n_2	3,0 mol
V	10,0 L
T	400,0 K
P	1,353 MPa

Usando as informações anteriores e os dados de ponto crítico, calcule k_{12}.

4.38 Você está planejando uma experiência em que você tem uma mistura de 5 mols de hidrogênio (H_2), 4 mols de água (H_2O) e 1 mol de etano (C_2H_6). Você quer calcular a pressão dessa mistura para determinar que material usar para construir o recipiente que vai conter esses gases. O recipiente precisa ser capaz de conter 12,5 L (0,0125 m^3) e a temperatura máxima no laboratório é 27°C. Você vai então para a biblioteca e encontra os parâmetros das substâncias puras para a *equação de van der Waals*, a e b. Entretanto, quando você volta para o laboratório, percebe que esqueceu de escrever a que substância cada par de parâmetros corresponde.
(a) ***Usando somente argumentos moleculares***, associe cada uma das substâncias a seu par apropriado de parâmetros. *Explique seu raciocínio.*

a [Jm^3/mol]	$b(m^3/mol)$	Substância
0,564	$6{,}38 \times 10^{-5}$	
0,025	$2{,}66 \times 10^{-5}$	
0,561	$3{,}05 \times 10^{-5}$	

(b) Calcule os parâmetros de van der Waals, a e b, para a mistura.
(c) Calcule a pressão dessa mistura.

4.39 Os segundos coeficientes de virial, vistos a seguir, foram dados para uma mistura de *n*-butano (1) e dióxido de carbono (2) a 313,2 K.

$$B_{11} = -625\,[\mathrm{cm^3/mol}]$$
$$B_{22} = -110\,[\mathrm{cm^3/mol}]$$
$$B_{12} = -153\,[\mathrm{cm^3/mol}]$$

A partir destes dados, faça o seguinte:
(a) Faça a previsão do volume molar de uma mistura de 25% de *n*-butano (% molar) em dióxido de carbono a 313,2 K e 10 bar.
(b) Estime o valor do parâmetro de interação binária, k_{12}, a 313,2 K.

4.40 Se o gás diatômico do Problema 3.25 fosse não-ideal às pressões do problema e as forças atrativas dominassem, descreva qualitativamente como a temperatura final no tanque A mudaria em relação à resposta que você obteve naquele problema.

4.41 Resolva o Exemplo 4.9 usando o programa ThermoSolver. Compare sua resposta à resposta que é dada no exemplo.

4.42 Resolva o que se pede a seguir, usando o ThermoSolver:
(a) Em ***Species Database*** (***Banco de Dados das Substâncias***), selecione o **Ethane** (o **Etano**). Obtenha a sua temperatura e pressão críticas e o Δhf°_{298}.
(b) Em ***Saturation Pressure Calculator*** (***Calculador da Pressão de Saturação***), determine a temperatura de saturação do etano a 40 bar.
(c) Em ***Equation of State Solver*** (***Resolução de Equação de Estado***), determine o volume e o fator de compressibilidade do etano nos estados vistos ao final do problema, usando a equação de Lee–Kesler (correlações generalizadas) e a equação de Peng–Robinson. Obtenha o valor de cada uma das equações e a diferença percentual entre os dois métodos: (i) $P = 40$ bar, $T = 290$ K; (ii) $P = 40$ bar; $T = 302$ K.

CAPÍTULO 5

A Rede Termodinâmica

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 5, você deve ser capaz de:

- Usar a *rede termodinâmica* para obter relações entre propriedades termodinâmicas mensuráveis, propriedades termodinâmicas fundamentais e propriedades termodinâmicas auxiliares. Com este objetivo, você deve aplicar as relações entre as propriedades fundamentais, as relações de Maxwell, a regra da cadeia, a regra da derivada inversa, a relação cíclica e as Equações (5.22), (5.23) e (5.24). Usar a Figura 5.2 para reescrever as derivadas parciais envolvendo T, P, s e v em formas mais convenientes.
- Desenvolver caminhos hipotéticos para calcular a variação de uma dada propriedade entre dois estados, usando dados de propriedades disponíveis. Os dados disponíveis podem ser dados de capacidade calorífica, equações de estado, explícitas em pressão ou em volume, ou coeficientes de expansão térmica e compressibilidades isotérmicas.
- Escrever a diferencial exata para qualquer propriedade termodinâmica intensiva em termos das derivadas parciais de determinadas propriedades intensivas independentes. Por exemplo, dado $h = h(T,P)$, escrever dh. Definir qual é o significado das variáveis independentes e das variáveis dependentes.
- Escrever Δs, Δu e Δh em termos das variáveis independentes T e P ou das variáveis independentes T e v. Usar estas expressões para resolver problemas da primeira e da segunda leis.
- Definir uma função residual. Usar as funções residuais da entropia e da entalpia generalizadas para resolver problemas da primeira e da segunda lei, para sistemas que apresentem comportamento não-ideal.
- Definir a expansão de Joule–Thomson e o coeficiente de expansão de Joule–Thomson. Explicar como a expansão de Joule–Thomson é usada na liquefação.

5.1 TIPOS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Sabemos que o estado termodinâmico de um sistema pode ser caracterizado pelas suas propriedades. Nosso objetivo neste capítulo é desenvolver expressões matemáticas através das quais possamos relacionar uma propriedade do sistema a uma outra propriedade e em uma forma na qual os dados são geralmente encontrados. Começamos definindo três classes distintas de propriedades termodinâmicas: as propriedades mensuráveis, as propriedades fundamentais e as propriedades auxiliares.

Propriedades Mensuráveis

Como já foi estudado no Capítulo 1, as propriedades mensuráveis são:

$$P,\ v,\ T,\ \textit{Composição}$$

As propriedades mensuráveis são as propriedades diretamente obtidas por determinação experimental em laboratório. Você consegue pensar nas diferentes formas como cada uma das propriedades anteriores pode ser medida?

Propriedades Fundamentais

Observações da natureza nos conduziram às duas leis da termodinâmica apresentadas nos Capítulos 2 e 3. Essas leis são quantificadas com base em duas propriedades da matéria não identificadas *a priori*:

u (associada à conservação de energia)

s (associada à direcionalidade da natureza)

Uma vez que a energia interna e a entropia estão relacionadas com dois postulados *fundamentais* da termodinâmica — a energia é conservada (Primeira lei) e a entropia do universo sempre aumenta (Segunda lei) —, nós as denominamos propriedades fundamentais. Essas propriedades não podem ser medidas diretamente. Na verdade, poderíamos dizer que essas grandezas não são reais (pelo menos no sentido mensurável), mas construções mentais para generalizarmos observações experimentais.

Propriedades Termodinâmicas Auxiliares

Finalmente, as grandezas termodinâmicas auxiliares são as mais afastadas da experiência direta. Não podem ser medidas em laboratório, nem são propriedades estritamente fundamentais para os postulados que governam a termodinâmica; são definidas por conveniência e são simplesmente uma combinação específica dos dois tipos anteriores de propriedades. Por exemplo, considere a entalpia:

$$h = u + Pv \tag{5.1}$$

Em sistemas abertos, a massa que atravessa a fronteira entre as vizinhanças e o sistema *sempre* contribui para dois termos no balanço de energia: para a energia interna e para o trabalho de fluxo (Pv). Como estes termos estão sempre acoplados, é conveniente *definir* uma propriedade que inclua ambos os termos. Desse modo não precisamos considerar explicitamente o trabalho de fluxo.

As duas outras propriedades convenientes são a energia de Helmholz,

$$a = u - Ts \tag{5.2}$$

e a energia de Gibbs,

$$g = h - Ts \tag{5.3}$$

Por ora, não vamos explicar por que a e g são propriedades termodinâmicas auxiliares convenientes.[1] Entretanto, você deve perceber que, como elas são combinações de funções de estado, também têm que ser propriedades independentes do caminho.

▶ 5.2 RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Propriedades Dependentes e Independentes

Nesta seção, vamos desenvolver uma *rede* de relações entre propriedades por meio da qual é possível relacionar as variáveis termodinâmicas, de que necessitamos para resolver os problemas, com as variáveis que podemos medir em laboratório. Queremos as relações entre as propriedades termodinâmicas fundamentais e as auxiliares, tais como u, s, h, a e g, e aquelas que podemos medir, como as propriedades mensuráveis P, v, T ou grandezas cujos dados geralmente estão disponíveis, como, por exemplo, c_v, c_P, β e κ. Vamos utilizar o rigor matemático a fim de que possamos formar a intrincada *rede* entre essas relações. Assim como

[1] No Capítulo 6, estudaremos por que a energia de Gibbs é tão útil.

quando procuramos por *sites* na Internet, normalmente existe mais do que um modo de se obter a resposta final; alguns são mais rápidos, enquanto outros são mais lentos.

Restringimos a nossa discussão a sistemas de *composição constante*; estudaremos misturas que possam variar a composição no Capítulo 6. Lembre-se de que o postulado de estado estabelece que, para sistemas com composição constante, o valor de duas propriedades independentes intensivas fixa completamente o estado do sistema. Em termos matemáticos, a variação de qualquer propriedade termodinâmica intensiva de interesse, z, pode ser escrita em termos das derivadas parciais das duas propriedades intensivas independentes, x e y, como se segue:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{5.4}$$

A diferencial total dz é exata; ou seja, a integral de dz é independente do caminho. Por outro lado, a diferencial parcial, ∂, indica que estamos especificando uma restrição ao caminho. Por exemplo, ao considerarmos a derivada parcial, $(\partial z/\partial x)_y$, temos que avaliar a variação da variável dependente z em relação à variável independente x sobre um caminho em que a variável independente y é constante. Entretanto, o valor da derivada parcial pode ser diferente para diferentes valores de y constante. Outro modo de ver essa relação é em termos de um gráfico tridimensional de x, y e z. A derivada parcial é o coeficiente angular de z contra x ao longo de um plano de y constante. Através do uso de derivadas parciais, podemos isolar o efeito de uma propriedade independente mantendo constante a segunda propriedade independente.

A forma da Equação (5.4) é geral e podemos usá-la para expressar qualquer uma das propriedades que examinamos na Seção 5.1 em termos de duas propriedades independentes. Por exemplo, digamos que queremos calcular a variação da energia interna para uma análise da primeira lei de um sistema fechado. Podemos relacionar a variação diferencial de energia interna, du, em relação às variáveis mensuráveis temperatura, T, e volume molar, v. Na forma da Equação (5.4), escrevemos:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \tag{5.5a}$$

Na Equação (5.5a), as propriedades intensivas T e v fixam o estado do sistema; chamamos essas duas propriedades de variáveis *independentes*. Abreviadamente, usaremos a notação

$$u = u(T, v) \tag{5.5b}$$

como uma forma equivalente da Equação (5.5a), ou seja, para indicar nossa escolha de T e v como variáveis independentes para fixar u. Todas as outras propriedades no sistema são variáveis *dependentes*, uma vez que todas elas são fixadas pelas duas propriedades independentes. Na Equação (5.5a) a variação de energia interna é escrita como uma diferencial exata, du. A diferencial exata é usada porque, uma vez que *ambas* as variações de T e v sejam especificadas, a energia interna u só pode variar de uma maneira, como estabelecido pelo postulado de estado. Podemos especificar quaisquer duas propriedades independentes para fixar a diferencial exata du. Por exemplo, podemos usar quaisquer das seguintes formas: $u = u(T,P)$, $u = u(T,s)$, $u = u(h,s)$, e assim por diante. Porém, verifica-se que as propriedades mensuráveis T e v são escolhas particularmente convenientes como variáveis independentes quando consideramos as variações de u.

Vamos detalhar agora como a forma da Equação (5.5a) nos ajuda a resolver problemas associados à primeira lei. Sendo u uma função de estado, estamos livres para escolher qualquer caminho que desejarmos para calcular a variação dessa propriedade para um determinado processo. Podemos dizer que o gás em um dado sistema sofre um processo do estado 1 (T_1 e v_1) até o estado 2 (T_2 e v_2), quando formulamos o problema em termos das variáveis independentes T e v, ou seja, $u = u(T,v)$. A Figura 5.1 mostra uma representação gráfica do problema em um diagrama Tv. Geralmente fazemos esboços como este para representar o processo em que estamos interessados em termos das nossas variáveis independentes. Tais diagramas são muito úteis na resolução de problemas. Um possível caminho do estado 1 para o estado 2 é variar T e v simultaneamente, como ocorre no processo real. Este caminho é representado pela linha contínua na Figura 5.1. Entretanto, outra possibilidade seria propor um caminho **hipotético** no qual variamos somente uma variável de

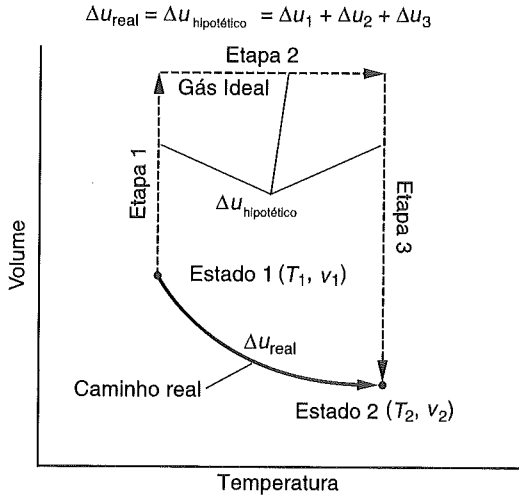


Figura 5.1 Caminhos para o cálculo da variação de energia interna entre o estado 1 e o estado 2.

cada vez (veja Seção 2.2). No caminho hipotético representado na Figura 5.1, executamos inicialmente uma expansão isotérmica até um volume suficientemente grande para o sistema se comportar como um gás ideal. Na etapa 2, realizamos um aquecimento a volume constante até a temperatura final T_2. Finalmente, a terceira etapa consiste em uma compressão isotérmica até v_2. Como a energia interna é uma função de estado, ela é independente do caminho; portanto, ambos os caminhos fornecerão o mesmo valor para Δu. Na prática, o processo hipotético é mais fácil para os nossos cálculos. Neste caso, podemos usar os dados disponíveis de capacidade calorífica de gás ideal para calcular Δu na etapa 2. Não é tão fácil encontrar dados de capacidade calorífica para gases não-ideais! Assim, o caminho hipotético mostrado na Figura 5.1 é construído para se fazer uso dos dados disponíveis na literatura. Esse procedimento ocorre constantemente na resolução de problemas em termodinâmica. Também precisamos calcular as variações nas etapas 1 e 3. Esta tarefa será fácil, uma vez que temos uma *rede* de relações termodinâmicas, como veremos a seguir. O exemplo anterior ilustra uma estratégia importante na resolução de problemas termodinâmicos. Há um número infinito de caminhos que ligam um estado a outro. A resolução de um problema freqüentemente se reduz à escolha do caminho apropriado. Para estabelecer qual caminho deve ser escolhido, devemos considerar dois aspectos: (1) Para que propriedades temos dados disponíveis? (2) Dentro das restrições impostas pela consideração (1), que caminho leva ao cálculo mais fácil?

Escrevemos a Equação (5.5a) em termos de $(\partial u/\partial T)_v$. Existe alguma diferença entre $(\partial u/\partial T)_v$ e $(\partial u/\partial T)_P$?

Relações entre Propriedades Fundamentais

Vamos considerar novamente o cálculo da energia interna. Desta vez, começaremos com os postulados fundamentais da termodinâmica. Para um sistema fechado no qual ocorre um processo reversível, onde existe somente trabalho Pv, as relações desenvolvidas nas Seções 2.3 e 3.3 podem ser aplicadas ao balanço diferencial da energia, Equação (2.33). Logo, a primeira lei e a segunda lei são combinadas para dar

$$\begin{aligned} du &= \delta q_{rev} + \delta w_{rev} \\ &= T\,ds - P\,dv \end{aligned} \tag{5.6}$$

Podemos aplicar a definição da propriedade termodinâmica auxiliar h, dada pela Equação (5.1), e obter

$$\begin{aligned} dh &= du + d(Pv) \\ &= T\,ds + v\,dP \end{aligned} \tag{5.7}$$

De forma análoga, podemos aplicar as definições das propriedades termodinâmicas auxiliares a e g, dadas pelas Equações (5.2) e (5.3), para obter

$$\begin{aligned} da &= du - d(Ts) \\ &= -sdT - Pdv \end{aligned} \tag{5.8}$$

e

$$\begin{aligned} dg &= dh - d(Ts) \\ &= -sdT + vdP \end{aligned} \tag{5.9}$$

respectivamente. As Equações (5.6) a (5.9) são conhecidas como as **relações entre propriedades fundamentais**. Embora a Equação (5.6) tenha sido obtida para um processo reversível, as expressões básicas que definem as relações entre propriedades fundamentais envolvem *somente* as propriedades. Portanto, essas equações podem ser aplicadas a qualquer processo: reversível ou irreversível. Podemos fazer esta afirmação porque as propriedades são independentes do caminho e, portanto, independentes do processo. Assim, embora estas equações tenham sido obtidas para o caso específico de um processo reversível, podemos aplicá-las, mesmo se o processo físico que leva de um estado a outro for irreversível! Entretanto, no caso da irreversibilidade, Tds não é mais igual ao calor diferencial transferido através da fronteira e $-Pdv$ já não corresponde ao valor de δw.

Se aplicarmos a abordagem há pouco desenvolvida, podemos escrever a variação de energia interna em função das variáveis independentes s e v, ou seja, $u = u(s,v)$:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv \tag{5.10}$$

Para as Equações (5.6) e (5.10) serem verdadeiras, é preciso que:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \tag{5.11}$$

A dependência representada por $u = u(s,v)$ resulta nas derivadas parciais da Equação (5.10), correspondendo às propriedades termodinâmicas tal como definidas na Equação (5.11). Enquanto duas propriedades quaisquer podem ser usadas para fixar u, nenhuma outra dependência de propriedades independentes x e y, $u = u(x,y)$, nos permite escrever as derivadas parciais em função de propriedades termodinâmicas, como fizemos na Equação (5.11). Portanto, dizemos que $\{u,s,v\}$ formam um **conjunto fundamental**. Além disso, a partir da Equação (5.7), podemos ver que $\{h,s,P\}$ representa um conjunto fundamental. Segue-se que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = v \tag{5.12}$$

Igualmente, o conjunto fundamental $\{a,T,v\}$ resulta em

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -s \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -P \tag{5.13}$$

enquanto $\{g,T,P\}$ fornece

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v \tag{5.14}$$

Os dois últimos conjuntos fundamentais nos dão a primeira indicação da utilidade de g e a. Estas grandezas termodinâmicas auxiliares relacionam-se exclusivamente com **propriedades mensuráveis**, T, P e v. Assim, há uma ligação direta entre a variação das propriedades dependentes g e a e o que podemos medir em laboratório. Especificamente, podemos prever que a energia de Gibbs será útil quando abordarmos o equilíbrio de fases. Conforme vimos no Capítulo 1, T e P são os critérios para os equilíbrios térmico e mecânico; assim, o conjunto fundamental $\{g,T,P\}$ é de interesse especial. Aprenderemos mais sobre esses assuntos no Capítulo 6.

Relações de Maxwell

Relações adicionais entre as propriedades termodinâmicas e as suas derivadas podem ser obtidas a partir da segunda derivada das relações entre propriedades fundamentais. Essas relações são chamadas *relações de Maxwell* e podem ser obtidas observando-se que a ordem da diferenciação parcial de uma diferencial exata não importa. Por exemplo, podemos igualar o seguinte par de derivadas parciais da diferencial exata du a partir do conjunto fundamental $\{u,s,v\}$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v\right]_s = \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s\right]_v \tag{5.15}$$

A substituição da Equação (5.11) pela Equação (5.15) fornece

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \tag{5.16}$$

Fazendo o mesmo com as outras três relações entre propriedades fundamentais, obtemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \tag{5.17}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \tag{5.18}$$

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \tag{5.19}$$

Você pode deduzir estas últimas três relações? Nas relações de Maxwell dadas pelas Equações (5.18) e (5.19), todas as propriedades do lado direito são propriedades mensuráveis! Elas permitem o cálculo da entropia a partir de dados PvT obtidos experimentalmente. As relações obtidas a partir das Equações (5.6), (5.7) e (5.9) nos permitem então calcular u, h e g.

Outras Relações Matemáticas Úteis

Nesta seção, apresentamos outras três relações matemáticas que serão usadas para nos ajudar a *navegar na rede* termodinâmica. A primeira relação é a *regra da cadeia*, geralmente escrita da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_a = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_a \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_a \tag{5.20}$$

A inversão da derivada nos permite escrever:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \tag{5.21}$$

Contudo, ainda não terminamos. Uma relação adicional pode ser obtida com base no comportamento matemático das funções de estado. Comecemos com a Equação (5.4):

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{5.4}$$

Se fizermos a derivada parcial de cada termo em relação a x com y constante, obteremos[2]

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \tag{5.22}$$

[2]O desenvolvimento matemático da Equação (5.22) a partir da Equação (5.4) é realmente mais complexo do que esta explicação heurística. Porém, visualizar esse desenvolvimento desta maneira simplificada é conveniente e, em geral, funciona. Nós o apresentamos aqui porque este método será utilizado em outras situações. Veja o Exemplo 5.1 para um desenvolvimento alternativo da Equação (5.25).

Como não podemos, simultaneamente, variar z e mantê-lo constante,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z = 0 \tag{5.23}$$

a Equação (5.23) é útil por si mesma. É fácil ver que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z = 1 \tag{5.24}$$

Substituindo as Equações (5.21), (5.23) e (5.24) por (5.22), e rearranjando, obtemos a *regra cíclica*:[3]

$$-1 = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{5.25}$$

Esta expressão é de fácil memorização; cada variável aparece uma vez no numerador, aparece uma vez no denominador e é mantida constante uma vez. Conseqüentemente, a Equação (5.25) é chamada de regra cíclica.

▶ EXEMPLO 5.1
Dedução Alternativa da Regra Cíclica

Desenvolva uma expressão para a regra cíclica igualando $z = z(x,y)$ e $y = y(x,z)$.

SOLUÇÃO Pode-se escrever a diferencial total da variável dependente z em termos das variáveis independentes x e y de acordo com a Equação (5.4):

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{E5.1A}$$

Outra opção seria escolher y como a variável dependente e escrever, de modo análogo ao que foi feito anteriormente, a diferencial total de y em função das variáveis independentes x e z:

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \tag{E5.1B}$$

Resolvendo a Equação (E5.1A) para dy usando a inversão da derivada, obtemos

$$dy = -\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \tag{E5.1C}$$

O primeiro termo no lado direito da Equação (E5.1B) tem que ser igual ao primeiro termo no lado direito da Equação (E5.1C); logo,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{E5.1D}$$

Rearranjando a Equação (E5.1D) e aplicando a inversão da derivada, obtemos a regra cíclica

$$-1 = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{5.25}$$

Esta dedução da regra cíclica não depende do argumento matemático heurístico apresentado anteriormente, ainda que ela tenha fornecido o mesmo resultado. ◀

Usando a Rede Termodinâmica para Acessar Dados Disponíveis

Vimos que a resolução de problemas em termodinâmica freqüentemente envolve a construção de caminhos hipotéticos para encontrar a variação de uma determinada propriedade entre dois estados. Ao aplicarmos esse procedimento, freqüentemente consideramos a derivada parcial de uma propriedade em relação a outra, mantendo-se uma terceira propriedade constante. Nesta seção, usaremos a rede termodinâmica para transformar derivadas parciais

[3]Esta relação também é chamada de *regra do produto triplo*.

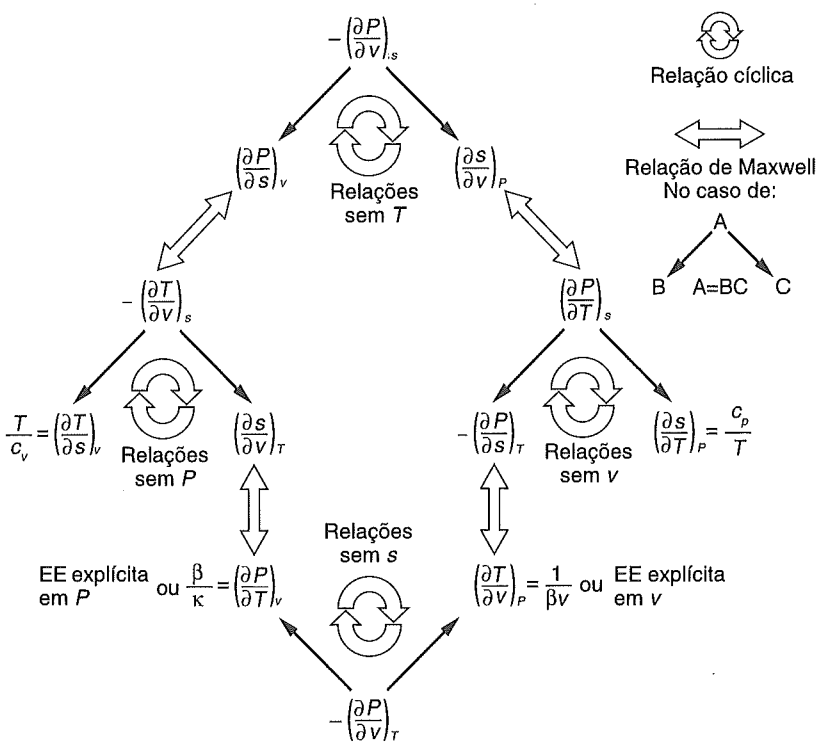


Figura 5.2 Mapa dos caminhos através da rede termodinâmica. As derivadas parciais de T, P, s e v estão relacionadas umas com as outras e com as propriedades disponíveis c_v, c_P, β e κ.

em formas nas quais os dados experimentais habitualmente estão disponíveis, tais como c_v, c_P, β, κ e derivadas de equações de estado.

A Figura 5.2 apresenta um modo de "navegarmos" na rede termodinâmica quando as derivadas parciais envolvendo T, P, s e v são encontradas. Na figura vemos 12 permutações de derivadas parciais entre essas propriedades. Também podemos aplicar a inversão da derivada para obter outras 12 relações para estabelecer um conjunto completo. Cada um dos termos na Figura 5.2 relaciona-se com os demais através da regra cíclica ou das relações de Maxwell, conforme assinalado pelo símbolo definido no canto superior direito da figura. Nos casos em que a regra cíclica é usada, o termo na origem das duas setas pode ser substituído pelo produto dos dois termos na outra extremidade das setas. Por exemplo, no topo da figura, $-(\partial P/\partial v)_s$ pode ser substituído pelo produto $(\partial P/\partial s)_v\,(\partial s/\partial v)_P$. Qualquer um dos termos em um lado da seta dupla de uma relação de Maxwell pode ser substituído pelo termo do outro lado. Por exemplo, podemos usar $-(\partial T/\partial v)_s$ para $(\partial P/\partial s)_v$. Assim, qualquer derivada apresentada na Figura 5.2 pode ser reescrita seguindo um caminho no diagrama que, ao final, conduz a c_v, c_P, β, κ e derivadas de equações de estado. Por exemplo, podemos no final representar $-(\partial P/\partial v)_s$ como $-(c_P/v\kappa c_v)$.

Se dispusermos de uma equação de estado explícita em pressão ou explícita em volume, poderemos obter analiticamente as derivadas parciais $(\partial P/\partial T)_v$ e $(\partial v/\partial T)_P$, respectivamente. Alternativamente, podemos usar o coeficiente de expansão térmica, β, e a compressibilidade isotérmica, κ, para chegar a:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{\kappa} \tag{5.26}$$

e

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \beta v \tag{5.27}$$

em que a regra cíclica foi usada para obter a Equação (5.26) (veja Problema 5.9). Lembre-se de que $\beta \equiv (1/v)(\partial v/\partial T)_P$ e $\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial P)_T$ foram definidos na Seção 4.3. Estas duas alternativas estão indicadas na Figura 5.2.

As derivadas parciais de s em relação a T podem ser relacionadas com a capacidade calorífica aplicando-se as relações entre propriedades fundamentais para a definição de capacidade calorífica. Inserindo a Equação (5.6) na definição de capacidade calorífica a volume constante, obtemos

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v - P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \tag{5.28}$$

Assim,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \tag{5.29}$$

Adotando um raciocínio semelhante ao anterior e aplicando a relação entre propriedades fundamentais correspondente a h, Equação (5.7), na definição de c_P, obtemos

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P + v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \tag{5.30}$$

ou

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T} \tag{5.31}$$

As Equações (5.29) e (5.31) são usadas nos lugares apropriados da Figura 5.2. Veja se você pode justificar as relações indicadas na Figura 5.2. Esse esforço renderá dividendos mais adiante, quando você encontrar essas formas ao resolver problemas com a rede termodinâmica.

▶ 5.3 CÁLCULO DE Δs, Δu E Δh POR MEIO DE EQUAÇÕES DE ESTADO

Relações de ds em Função das Variáveis Independentes T e v e das Variáveis Independentes T e P

As relações mostradas na Figura 5.2 nos permitem expressar a variável dependente s em termos de propriedades mensuráveis. Podemos escrever s como uma função das variáveis independentes T e v, através de uma expressão análoga à Equação (5.4):

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \tag{5.32}$$

A substituição da Equação (5.29) e da relação de Maxwell (5.18) pela Equação (5.32) dá

$$ds = \frac{c_v}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \tag{5.33}$$

Integrando-se a Equação (5.33), obtemos

$$\Delta s = \int \frac{c_v}{T}dT + \int \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \tag{5.34}$$

Se escolhermos as propriedades mensuráveis T e P como as variáveis independentes, teremos

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP \tag{5.35}$$

A substituição da Equação (5.31) e da relação de Maxwell (5.19) pela Equação (5.35) dá

$$ds = \frac{c_P}{T}dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \tag{5.36}$$

A Equação (5.36) é aplicada, em geral, a um sistema com composição constante. Com a integração da Equação (5.36), chega-se a:

$$\Delta s = \int \frac{c_P}{T}dT - \int \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \tag{5.37}$$

Se usarmos o modelo de gás ideal, a Equação (5.37) se transforma na Equação (3.62). É instrutivo comparar a Equação (5.34) com a Equação (5.37). A Equação (5.34) foi obtida usando-se T e v como variáveis independentes, enquanto, no desenvolvimento da Equação (5.37), T e P foram utilizadas. Vemos que no caso anterior obtemos uma derivada parcial em P. Portanto, esta forma é conveniente quando se dispõe de uma equação de estado explícita em pressão. Por outro lado, a Equação (5.37) contém uma derivada parcial em v e é mais adequada a uma equação de estado explícita em volume. Esta observação tem caráter geral; ou seja, *T e v são variáveis independentes convenientes quando temos uma equação de estado explícita em pressão, enquanto T e P são convenientes para uma equação explícita em volume*. Esta regra básica é reforçada no Exemplo 5.4, onde as escolhas das variáveis independentes (T,v) e (T,P) são comparadas no caso de um cálculo usando a equação de estado de Redlich–Kwong explícita em pressão.

Relação de du em Função das Variáveis Independentes T e v

Podemos agora retornar ao cálculo de Δu ilustrado pelo caminho hipotético na Figura 5.1. Lembre-se de que a variação diferencial de energia interna, em função das variáveis independentes T e v, pode ser escrita através da Equação (5.5a):

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \tag{5.5a}$$

O primeiro termo do lado direito da Equação (5.5a) pode ser escrito usando-se a definição de capacidade calorífica a volume constante:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v \tag{5.38}$$

Em geral queremos avaliar este termo em condições nas quais o modelo de gás ideal é válido, pois os dados de capacidade calorífica de gás ideal são facilmente encontrados para a maioria dos gases. No Exemplo 5.3, será adotada outra aproximação. O segundo termo pode ser simplificado usando-se a relação entre propriedades fundamentais, Equação (5.6):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{T\partial s - P\partial v}{\partial v}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P\right] \tag{5.39}$$

Podemos usar, então, a relação de Maxwell, Equação (5.13), para obter

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] \tag{5.40}$$

Em geral, podemos somar os efeitos das variações em ambas as variáveis independentes para obter

$$du(T,v) = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \tag{5.41}$$

A integração da Equação (5.41) fornece

$$\Delta u(T,v) = \int c_v dT + \int \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \tag{5.42}$$

A segunda integral, do lado direito da Equação (5.42), pode ser resolvida através de dados PvT apropriados ou com os dados para o coeficiente de expansão térmica e para a compressibilidade isotérmica. Por exemplo, se dispusermos de uma equação de estado na forma $P = f(T,v)$, podemos fazer a derivada parcial em relação a T, mantendo v constante, multiplicar por T, subtrair P e integrar. Na falta de uma equação de estado adequada, podemos utilizar métodos gráficos para resolver a integral.

O caminho hipotético descrito na Figura 5.1 nos permite reduzir a Equação (5.42) a um termo para cada etapa. A primeira e a terceira etapas são isotérmicas, de modo que o primeiro termo do lado direito é nulo e só usamos o segundo termo. Reciprocamente, a etapa 2 é isocórica e usamos o primeiro termo. Além disso, este caminho foi construído para executar a etapa 2 em condições de gás ideal, pois, nessas condições, os dados de capacidade calorífica

são facilmente encontrados. A capacidade calorífica do gás ideal *só* depende da estrutura molecular individual das moléculas que o constituem, não das interações entre elas.[4] Por outro lado, o segundo termo relaciona-se com β e κ, ou com uma equação de estado e suas derivadas, e depende do modo como as moléculas interagem umas com as outras. Ao propor esses caminhos termodinâmicos hipotéticos — seja para u, s, h ou outra propriedade — muitas vezes escolhemos T para ser uma variável independente e P ou v para ser a outra variável independente. Desse modo, relacionamos o termo dependente de T a c_P ou a c_v, que podem ser reduzidas à estrutura molecular individual dos componentes do sistema. O termo dependente de P ou de v leva em conta as interações intermoleculares.

▶ EXEMPLO 5.2
Primeira Lei — Sistema Fechado — Cálculo Usando a Rede Termodinâmica

Um mol de gás propano expande-se de 0,001 m³ até 0,040 m³ quando em contato com um banho de aquecimento a 100°C. A expansão não é reversível. O calor cedido pelo banho é de 600 J. Utilize a equação de estado de van der Waals para calcular o trabalho de expansão.

SOLUÇÃO Para determinar o trabalho, aplicamos a primeira lei:

$$\Delta u = q + w \tag{E5.2A}$$

Sabemos que $q = 600$ J/mol; portanto, precisamos apenas determinar Δu. Escrevendo u como uma função das variáveis independentes T e v:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \tag{E5.2B}$$

onde aplicamos a Equação (5.41). Este processo ocorre a T constante, de modo que a integração da Equação (E5.2B) resulta em:

$$\Delta u = \int \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \tag{E5.2C}$$

A partir da equação de van der Waals, temos

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \tag{E5.2D}$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \tag{E5.2E}$$

Substituindo as Equações (E5.2D) e (E5.2E) pela Equação (E5.2C), obtemos:

$$\Delta u = \int \left[\frac{a}{v^2}\right] dv$$

ou

$$\Delta u = \frac{-a}{v}\Big|_{0{,}001\ \mathrm{m^3}}^{0{,}040\ \mathrm{m^3}} = -\frac{27(RT_c)^2}{64P_c}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)$$

$$= -\left(0{,}96\left[\frac{\mathrm{Jm^3}}{\mathrm{mol^2}}\right]\right)\left(\frac{1}{0{,}04} - \frac{1}{0{,}001}\right)\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m^3}}\right] = 936\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$$

Usando esse valor de Δu na Equação (E5.2A), temos que:

$$\boxed{w = \Delta u - q = 336\ [\mathrm{J/mol}]}$$

◀

▶ EXEMPLO 5.3
Caminho Alternativo para o Cálculo de Δu

Desenvolva uma metodologia para calcular Δu, compatível com o caminho mostrado na Figura E5.3A, em que a variação de T ocorre quando as interações intermoleculares são importantes.

SOLUÇÃO Existem muitas maneiras de se ir de um estado termodinâmico a outro por meio da rede termodinâmica. Considere o caminho mostrado na Figura E5.3A como um caminho alternativo àquele apresentado na Figura 5.1 para o cálculo de Δu. Neste caso, o caminho hipotético é constituído por

[4]Lembre-se da discussão subseqüente à Equação (2.52).

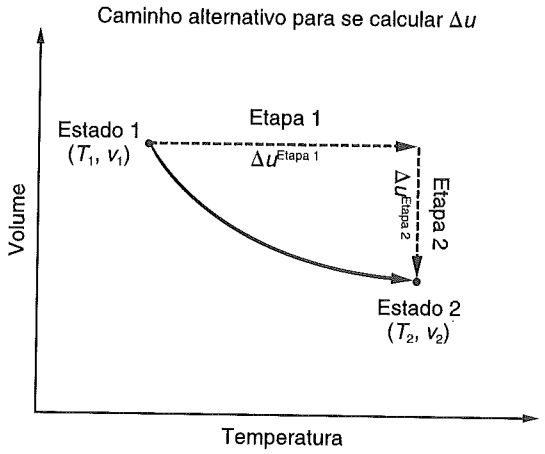


Figura E5.3A Caminho alternativo ao representado na Figura 5.1 para o cálculo da variação de energia interna do estado 1 até o estado 2.

duas etapas: aquecimento isocórico (etapa 1) seguido por compressão isotérmica (etapa 2). Porém, para a variação de temperatura na etapa 1, o gás não se comporta mais como um gás ideal. Novamente, podemos escrever a variação de energia interna como função das variáveis independentes T e v:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = c_v^{\text{real}} dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv \qquad \text{(E5.3A)}$$

Foram utilizados os resultados dados pela Equação (5.41). No cálculo da variação da energia interna na etapa 1, temos que reconhecer que, agora, a capacidade calorífica não está mais em condições de gás ideal, mas em condições em que as interações intermoleculares são significativas; portanto, c_v depende tanto de T quanto de v, ou seja,

$$c_v^{\text{real}} = c_v(T, v_1)$$

Entretanto, em geral, os dados de capacidade calorífica disponíveis correspondem somente às condições de gás ideal. Logo, precisamos relacionar a capacidade calorífica real, a qualquer temperatura ao longo da etapa 1, com a capacidade calorífica do gás ideal. Novamente, esta tarefa pode ser realizada utilizando-se a rede termodinâmica. Como ilustra a Figura E5.3B, precisamos calcular $(\partial c_v/\partial v)_T$ e, então, integrar desde o volume de um gás ideal até o volume do gás real, v_1. Podemos desenvolver essa relação usando a definição de capacidade calorífica e, depois, mudando a ordem de diferenciação (como fizemos no desenvolvendo das relações de Maxwell):[5]

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]_v \qquad \text{(E5.3B)}$$

Substituindo o valor de $(\partial u/\partial v)_T$, obtido na Equação (5.40), temos

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right]\right)\right]_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$$

na qual usamos a regra do produto. A variação diferencial da capacidade calorífica a uma temperatura qualquer é, então, dada por:

$$dc_v = \left[T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v\right] dv \qquad \text{(E5.3C)}$$

Integrando ambos os lados da Equação (E5.3C), obtemos

$$\int_{\text{gás ideal}}^{\text{real}} dc_v = \int_{v_{\text{gás ideal}}}^{v_{\text{real}}} \left[T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v\right] dv$$

[5]Novamente, percebe-se a importância da criatividade na resolução de problemas: ser capaz de "trazer" aquilo que foi aprendido anteriomente e aplicá-lo em um contexto diferente.

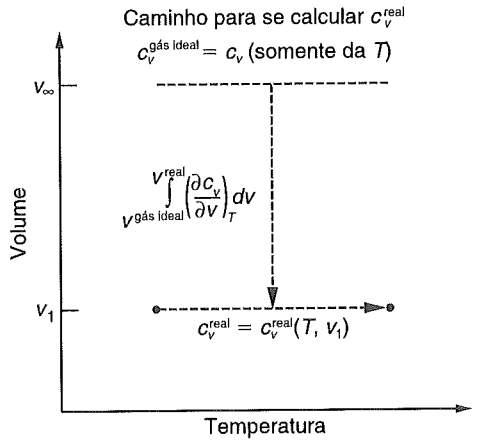


Figura E5.3B Caminhos para se calcular c_v^{real} a partir da $c_v^{gás\ ideal}$.

Resolvendo para c_v^{real}, obtemos:

$$c_v^{real} = c_v(T, v_1) = c_v^{gás\ ideal} + \int_{v_{gás\ ideal}}^{v_1} \left[T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v\right] dv \tag{E5.3D}$$

Examinando a Equação (E5.3D), vemos que, se tivermos dados de capacidade calorífica de gás ideal e uma equação de estado apropriada, podemos calcular a capacidade calorífica de um gás real. Substituindo essa expressão na Equação (E5.3A), obtemos:

$$du = \left\{c_v^{gás\ ideal} + \int_{v_{gás\ ideal}}^{v_1} \left[T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v\right] dv\right\} dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right] dv$$

Relação de d*h* em Função das Variáveis Independentes *T* e *P*

Podemos obter uma expressão para a variação de entalpia, em função das variáveis independentes T e P, aplicando a rede termodinâmica de um modo semelhante àquele usado anteriormente. O primeiro passo é escrever a expressão diferencial correspondente em forma da Equação (5.4):

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \tag{5.43}$$

Aplicando a definição de capacidade calorífica

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P \tag{5.44}$$

e a relação entre propriedades fundamentais para h, Equação (5.7), e a relação de Maxwell (5.14):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{T\partial s + v\partial P}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \tag{5.45}$$

A substituição das Equações (5.44) e (5.45) na Equação (5.43) dá

$$dh = c_P dT + \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right] dP \tag{5.46}$$

A integração desta expressão dá

$$\Delta h = \int c_P dT + \int \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right] dP \tag{5.47}$$

Em analogia ao que foi discutido para o cálculo de Δu, geralmente construímos um caminho por meio do qual o sistema é levado até uma pressão suficientemente pequena, para que a capacidade calorífica de gás ideal possa ser utilizada. Como alternativa, poderíamos calcular a capacidade calorífica real a pressão constante através do mesmo método utilizado no cálculo de c_v^{real} no Exemplo 5.3. No Problema 5.14, você terá oportunidade de verificar que

$$c_P^{\text{real}} = c_P(T,P) = c_P^{\text{gás ideal}} - \int_{P_{\text{gás ideal}}}^{P_{\text{real}}} \left[T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \right] dP \tag{5.48}$$

◀

▶ EXEMPLO 5.4
Primeira Lei — Sistema Aberto — Cálculo por Meio da Rede Termodinâmica

A primeira etapa na produção industrial de isobuteno, a partir da isomerização do *n*-butano, consiste em comprimir o fluxo de alimentação do *n*-butano. Este entra no compressor a 9,47 bar e 80°C e sai em condições ótimas a 18,9 bar e 120°C, de forma a alimentar o reator de isomerização. O trabalho fornecido ao compressor é de 2100 J/mol. Calcule o calor que precisa ser fornecido à unidade por mol de *n*-butano que entra no reator.

SOLUÇÃO Primeiro o processo é esboçado na Figura E5.4A. Para determinar o calor fornecido, aplicaremos a primeira lei (ou seja, faremos um balanço de energia). Admitindo estado estacionário, o balanço de energia de sistema aberto com um fluxo de entrada e um fluxo de saída pode ser escrito da seguinte forma:

$$0 = \dot{n}_1(h + \overset{0}{\cancel{e_K}} + \overset{0}{\cancel{e_P}})_1 - \dot{n}_2(h + \overset{0}{\cancel{e_K}} + \overset{0}{\cancel{e_P}})_2 + \dot{Q} + \dot{W}_s$$

ou

$$q = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = h_2 - h_1 - \frac{\dot{W}_s}{\dot{n}}$$

Sabemos qual é a potência consumida pelo compressor. Assim, este problema se reduz à determinação da variação da propriedade termodinâmica entalpia entre a entrada e a saída. Duas propriedades intensivas, tanto na entrada quanto na saída, são conhecidas. Portanto, os valores para as outras propriedades (como a entalpia!) já estão fixados.

Como as pressões envolvidas são da ordem de 10 bar, não esperamos que a lei de gás ideal seja válida. Porém, como a entalpia é uma propriedade de estado e, portanto, independente do caminho, temos liberdade para escolher qualquer caminho que nos convenha.

Inicialmente, pode ser útil encontrar alguns dados para o *n*-butano. A partir do Apêndice A.2, temos uma expressão para a capacidade calorífica de *gás ideal*:

$$\frac{c_P}{R} = 1{,}935 + 36{,}915 \times 10^{-3}\,T - 11{,}402 \times 10^{-6}\,T^2$$

com T em [K]. Como esta expressão é limitada ao estado de gás ideal, qualquer variação de temperatura tem que ser realizada em condições ideais.

Uma equação de estado também pode ser útil. Muitas equações estão disponíveis; uma equação de estado precisa é a equação de Redlich–Kwong:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)}$$

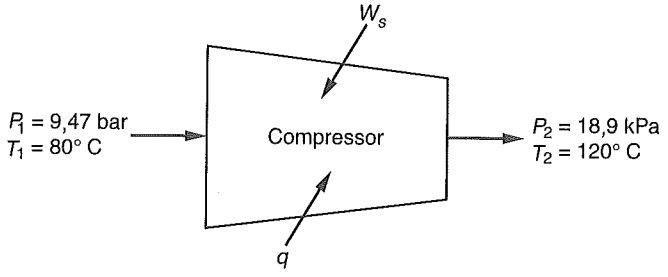


Figura E5.4A Esquema do compressor para o Exemplo 5.3.

Os parâmetros a e b podem ser determinados usando-se o princípio dos estados correspondentes. Para fazer isto, primeiro encontramos os parâmetros críticos no Apêndice A.1: ($T_c = 425{,}2$ K; $P_c = 37{,}9$ bar). Aplicando as Equações (4.47) e (4.48):

$$a = \frac{0{,}42748\,R^2T_c^{2{,}5}}{P_c} = 29{,}08\left[\frac{\text{JK}^{1/2}\text{m}^3}{\text{mol}^2}\right] \quad \text{e} \quad b = \frac{0{,}08664\,RT_c}{P_c} = 8{,}09 \times 10^{-5}\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right]$$

Estamos livres agora para escolher um caminho que nos permita resolver este problema. Entretanto, esta escolha está limitada ao fato de que qualquer variação de temperatura deve ser realizada em condições em que o C_4H_{10} se comporte como um gás ideal. Primeiro, resolveremos o problema escolhendo T e v como variáveis independentes. Em seguida, mostraremos como resolvê-lo usando T e P como variáveis independentes.

Solução com T e v

O caminho de solução está representado no plano Tv na Figura E5.4B.

Para executar esse caminho, precisamos conhecer os volumes molares dos estados 1 e 2. A equação de Redlich–Kwong é implícita em v; resolvendo para as três raízes e tomando a maior, encontramos

$$v_1 = 2{,}59 \times 10^{-3}[\text{m}^3/\text{mol}]$$

e

$$v_2 = 1{,}27 \times 10^{-3}[\text{m}^3/\text{mol}]$$

Agora, podemos escrever uma expressão para a entalpia em função das variáveis independentes T e v:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T dv$$

Para as etapas 1 e 3, T é constante:

$$\Delta h_{1 \text{ ou } 3} = \int \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T dv \tag{E5.4A}$$

A partir da relação entre as propriedades fundamentais, Equação (5.7), a Equação (E5.4A) torna-se

$$\Delta h = \int \left(\frac{T\partial s + v\partial P}{\partial v}\right)_T dv = \int \left[T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T\right] dv$$

Se usarmos a relação de Maxwell (5.18), obteremos

$$\Delta h = \int \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T\right] dv \tag{E5.4B}$$

Substituindo a equação de Redlich–Kwong, que é explícita na pressão:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \tag{E5.4C}$$

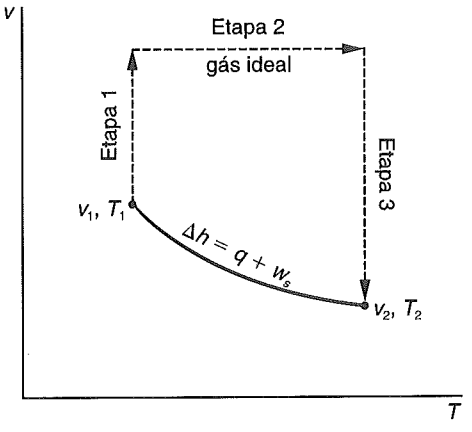


Figura E5.4B Caminho de solução no plano Tv para o compressor no Exemplo 5.4.

A diferenciação da Equação (E5.4C) fornece

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} + \frac{a}{2T^{3/2}v(v+b)} \tag{E5.4D}$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}(v^2+bv)^2} \tag{E5.4E}$$

A substituição das Equações (E5.4D) e (E5.4E) pela Equação (E5.4B) dá

$$\Delta h = \int \left[T\left[\frac{R}{v-b} + \frac{a}{2T^{3/2}v(v+b)}\right] + v\left[-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}(v^2+bv)^2}\right]\right] \mathrm{d}v$$

Simplificando,

$$\Delta h = \int \left[-\frac{bRT}{(v-b)^2} + \frac{a}{T^{1/2}}\left(\frac{1}{2v(v+b)} + \frac{v(2v+b)}{[v(v+b)]^2}\right)\right] \mathrm{d}v \tag{E5.4F}$$

e integrando

$$\Delta h_{1ou3} = \frac{bRT}{(v-b)} + \frac{a}{T^{1/2}}\left(\frac{3}{2b}\ln\left(\frac{v}{v+b}\right) - \frac{1}{(v+b)}\right)\Bigg|_{v_i}^{v_f}$$

Podemos, agora, substituir os valores numéricos. Que valor devemos usar para v_{grande}? Para a etapa 1, usamos $T = 353{,}15$ K, obtendo

$$\boxed{\Delta h_1 = 1368 \text{ [J/mol]}}$$

Para a etapa 3, usamos $T = 393{,}15$ K, obtendo

$$\boxed{\Delta h_3 = -2542 \text{ [J/mol]}}$$

Para a etapa 2, temos um gás ideal que realiza um processo isocórico:

$$\Delta h_2 = \int \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T = \int \left(\frac{\partial (u+Pv)}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T$$

ou

$$\Delta h_2 = \int \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial Pv}{\partial T}\right)_v\right] \mathrm{d}T = \int [c_v + R]\mathrm{d}T = \int c_P \mathrm{d}T$$

no qual, para simplificar, utilizou-se a lei de gás ideal. Colocando em números:

$$\Delta h_2 = R\int_{353}^{393} [1{,}935 + 36{,}915 \times 10^{-3}\,T - 11{,}402 \times 10^{-6}\,T^2]\mathrm{d}T$$

e integrando

$$\Delta h_2 = 8{,}314\left[1{,}935(393-353) + 18{,}458 \times 10^{-3}(393^2 - 353^2) - 3{,}801 \times 10^{-6}(393^3 - 353^3)\right]$$

$$\boxed{\Delta h_2 = 4696 \text{ [J/mol]}}$$

Finalmente, fazendo a soma obtemos o calor de entrada como

$$\boxed{\Delta h = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \Delta h_3 = q + w_s = 3522 \text{ [J/mol]}}$$

$$\boxed{q = \Delta h - w_s = 1422 \text{ [J/mol]}}$$

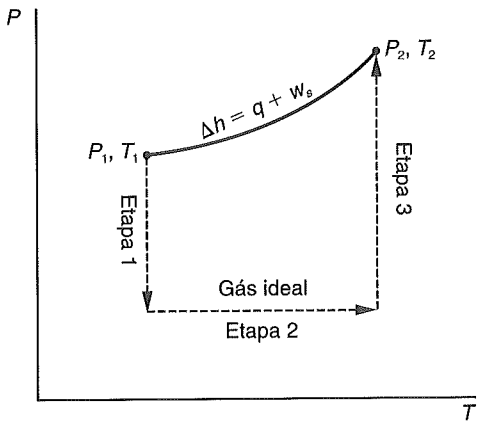


Figura E5.4C Caminho de solução no plano *TP* para o compressor no Exemplo 5.4.

Solução com *T* e *P*

O caminho de solução está descrito no plano *TP* na Figura E5.4C. Neste caso, precisamos de uma baixa pressão para obter comportamento de gás ideal. Se escrevermos a variação de entalpia em termos das variáveis independentes *T* e *P*, obteremos

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = c_P dT + \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right] dP \qquad \text{(E5.4G)}$$

em que a Equação (5.46) foi usada. A parcela de pressão constante, etapa 2, é equivalente ao Δh_2 anterior, e por isso o resultado é idêntico. Para as etapas 1 e 3, temos que integrar o segundo termo do lado direito da Equação (E5.4G). Não podemos escrever a equação de Redlich–Kwong explicitamente em v para resolver o problema. Porém, podemos derivar a Equação (E5.4C) para obter

$$dP = \left[-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}v^2(v+b)^2}\right] dv \qquad \text{(E5.4H)}$$

A *T* constante, a substituição da Equação (E5.4H) pela (E5.4G) dá

$$dh = \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right]\left[-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}v^2(v+b)^2}\right] dv \qquad \text{(E5.4I)}$$

A derivada parcial do volume em relação à temperatura não pode ser obtida diretamente. Entretanto, aplicando-se a relação cíclica:

$$-1 = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \qquad \text{(E5.4J)}$$

Podemos reescrever a Equação (E5.4J) de uma forma que nos permita usar a equação de Redlich–Kwong explícita em *P*. Fazendo essa manipulação e obtendo as derivadas, temos

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} = \frac{-\frac{R}{v-b} - \frac{a}{2T^{3/2}v(v+b)}}{\left[-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{a(2v+b)}{T^{1/2}v^2(v+b)^2}\right]} \qquad \text{(E5.4K)}$$

Substituindo a Equação (E5.4K) pela (E5.4I) e fazendo algumas simplificações, obtemos

$$dh = \left[-\frac{bRT}{(v-b)^2} + \frac{a}{T^{1/2}}\left(\frac{1}{2v(v+b)} + \frac{v(2v+b)}{[v(v+b)]^2}\right)\right] dv \qquad \text{(E5.4L)}$$

Se integrarmos a Equação (E5.4L), obteremos um resultado idêntico à Equação (E5.4F). Assim, o resto do problema é equivalente à parte anterior, na qual usamos *T* e *v* como variáveis independentes. O mesmo resultado é obtido com a aplicação da rede termodinâmica a cada caminho; a forma $h = h(T,v)$ conduz a um resultado equivalente a $h = h(T,P)$. Porém, a primeira escolha de variáveis independentes tornou os cálculos mais fáceis. Este resultado não é surpreendente, se levarmos em conta a discussão feita durante o desenvolvimento da Equação (5.37); ou seja, *T* e *v* são as variáveis independentes convenientes quando tivermos uma equação de estado explícita em pressão.

Solução por Meio de Δu

Uma terceira alternativa para calcularmos a variação de entalpia é aplicar a definição para h:

$$\Delta h = \Delta u + \Delta(Pv)$$

Os volumes dos estados 1 e 2 já foram calculados. Assim, a obtenção de $\Delta(Pv)$ é direta. Podemos calcular Δu a partir da Equação (5.42), utilizando o caminho mostrado na Figura (E5.4B). O resultado obtido é equivalente àqueles apresentados anteriormente. ◀

▶ 5.4 FUNÇÕES RESIDUAIS

Funções residuais freqüentemente fornecem um caminho conveniente para se calcular a contribuição não-ideal para as variações das propriedades de gases reais (ou líquidos). A função residual de uma dada propriedade termodinâmica é a diferença entre a propriedade de um dado estado físico real, em que o sistema se encontra, e a de um gás ideal hipotético na mesma condição de T e P. A entalpia residual é dada por

$$\Delta h^{\text{res}}_{T,P} = h_{T,P} - h^{\text{gás ideal}}_{T,P} \tag{5.49}$$

Em nível molecular, podemos considerar que a entalpia residual representaria a variação de entalpia se pudéssemos "desligar" as interações intermoleculares no fluido real. Nesta seção, vamos estudar especificamente como calcular variações de entalpia e de entropia usando funções residuais; porém, esta metodologia pode ser estendida para qualquer outra propriedade.[6]

Podemos usar a função entalpia residual para calcular a diferença de entalpia de uma dada substância entre um estado inicial 1 à temperatura T_1 e pressão P_1 e um estado final 2 a T_2 e P_2. A Figura 5.3 mostra um caminho para se realizar esse cálculo com base em funções residuais. O diagrama PT no lado esquerdo da figura representa o espaço físico real, enquanto o diagrama PT no lado direito é o estado de gás ideal hipotético, em que todas as interações intermoleculares estão desligadas. Primeiramente "desligamos" as interações intermoleculares que uma substância apresenta em T_1 e P_1. Passamos assim de um fluido real para um gás ideal hipotético. O gás ideal sofre então uma variação isobárica de temperatura até T_2 seguida de uma variação isotérmica de pressão até P_2. Finalmente, "religamos" as interações

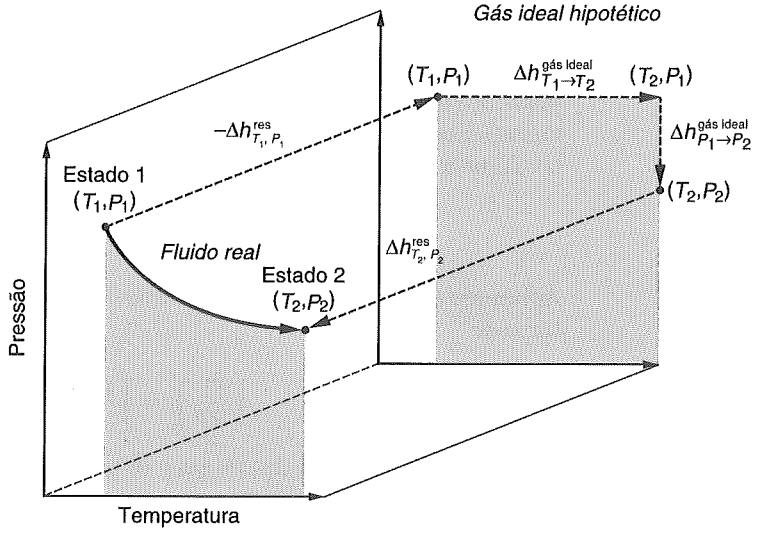


Figura 5.3 Caminho para o cálculo da variação de entalpia do estado 1 até o estado 2 usando funções residuais. O diagrama PT na esquerda é para o fluido real, enquanto o diagrama da direita representa um gás ideal hipotético no qual todas as interações intermoleculares foram "desligadas".

[6]Por exemplo, no Problema 5.23, obteremos a função residual para a energia interna.

intermoleculares, voltando para o estado físico real 2. Somando as quatro etapas da Figura 5.3, obtemos:

$$h_2 - h_1 = -\Delta h^{\text{res}}_{T_1,P_1} + \left[\Delta h^{\text{gás ideal}}_{T_1 \longrightarrow T_2} + \Delta h^{\text{gás ideal}}_{P_1 \longrightarrow P_2}\right] + \Delta h^{\text{res}}_{T_2,P_2} \tag{5.50}$$

Usando dados de capacidade calorífica de um gás ideal para a dependência de temperatura, e uma vez que a entalpia de um gás ideal não depende da pressão, podemos simplificar a Equação (5.50) para

$$h_2 - h_1 = -\Delta h^{\text{res}}_{T_1,P_1} + \left[\int_{T_1}^{T_2} c_P \mathrm{d}T + 0\right] + \Delta h^{\text{res}}_{T_2,P_2} \tag{5.51}$$

Precisamos agora de uma expressão para a função entalpia residual de modo a resolver a Equação (5.51). Como a entalpia residual em um determinado estado está relacionada com as forças intermoleculares envolvidas, precisaremos utilizar as relações *PvT* desenvolvidas no Capítulo 4 e, então, aplicar a rede termodinâmica para obter uma expressão para a função entalpia residual. No desenvolvimento que se segue, usaremos os gráficos e as tabelas de compressibilidade generalizada apresentados na Seção 4.4 para obter os valores da função entalpia residual generalizada, com base nos estados correspondentes. Se quiséssemos aplicar funções residuais usando outros tipos de dados das propriedades, teríamos que modificar adequadamente a nossa abordagem.

Primeiramente, somamos e subtraímos $h^{\text{gás ideal}}_{T,P=0}$ na Equação (5.49):

$$\Delta h^{\text{res}}_{T,P} = h_{T,P} - h^{\text{gás ideal}}_{T,P} = \left(h_{T,P} - h^{\text{gás ideal}}_{T,P=0}\right) - \left(h^{\text{gás ideal}}_{T,P} - h^{\text{gás ideal}}_{T,P=0}\right) = h_{T,P} - h^{\text{gás ideal}}_{T,P=0} \tag{5.52}$$

Simplificamos a Equação (5.52) porque a entalpia de um gás ideal é independente da pressão, ou seja,

$$h^{\text{gás ideal}}_{T,P} - h^{\text{gás ideal}}_{T,P=0} = 0 \tag{5.53}$$

A T constante, a Equação (5.46) torna-se

$$\mathrm{d}h_T = \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right]\mathrm{d}P \tag{5.54}$$

Desejamos expressar os dados *PvT* em termos do fator de compressibilidade, de forma que possamos usar os gráficos/tabelas de compressibilidade generalizada. Assim, temos que escrever a Equação (5.54) em termos de z. Usando-se a definição do fator de compressibilidade, o volume molar pode ser escrito como

$$v = \frac{zRT}{P} \tag{5.55}$$

Aplicando a regra do produto à Equação (5.55), a derivada parcial em relação à temperatura torna-se

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{RT}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P + \frac{zR}{P}\right] \tag{5.56}$$

A substituição das Equações (5.55) e (5.56) em (5.54) dá

$$\mathrm{d}h_T = \left[-\frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P - \frac{zRT}{P} + \frac{zRT}{P}\right]\mathrm{d}P = \left[-\frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P \tag{5.57}$$

Como desejamos aplicar a relação dos estados correspondentes, escrevemos a Equação (5.57) em coordenadas reduzidas:

$$\frac{\mathrm{d}h_{T_r}}{RT_c} = \left[-\frac{T_r^2}{P_r}\left(\frac{\partial z}{\partial T_r}\right)_P\right]\mathrm{d}P_r \tag{5.58}$$

A integração entre 0 e P e a substituição na Equação (5.52) fornecem:

$$\frac{\Delta h^{\text{res}}_{T_r,P_r}}{RT_c} = \frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c} = \frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r=0}}{RT_c} = T_r^2 \int_0^P \left[-\frac{1}{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_P \right] dP_r \qquad (5.59)$$

Caso tenhamos uma expressão para z de 0 até Pr, podemos integrar a Equação (5.59) para obter a entalpia residual. Por exemplo, podemos usar as expressões de compressibilidade generalizada, na forma apresentada na Seção 4.4, para obter o termo da entalpia residual de um fluido simples e o termo de correção. A entalpia residual generalizada pode ser então determinada de acordo com:

$$\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c} = \left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c} \right]^{(0)} + \omega \left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c} \right]^{(1)} \qquad (5.60)$$

Embora os dados apresentados na Seção 4.4 possam ser integrados numericamente, eles foram gerados por Lee e Kesler de acordo com a equação de estado por eles proposta. Pode-se integrar analiticamente essa equação para encontrar valores para a entalpia residual que podem ser usados na Equação (5.60). Os resultados são apresentados no Apêndice E. Gráficos do termo de fluido simples e do termo de correção são apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente. As tabelas com os valores numéricos são apresentadas no Apêndice C (Tabelas C.3 e C.4).

Assim como a função entalpia residual, a função entropia residual pode ser usada para se determinar a variação de entropia de um fluido real. Ela é definida como a diferença dessa propriedade entre o estado físico real e o estado de um gás ideal hipotético nas mesmas T e P:

$$\Delta s^{\text{res}}_{T,P} = s_{T,P} - s^{\text{gás ideal}}_{T,P} \qquad (5.61)$$

A variação de entropia do estado 1 até o estado 2 pode ser escrita em analogia com a Figura (5.3):

$$s_2 - s_1 = -\Delta s^{\text{res}}_{T_1,P_1} + \left[\Delta s^{\text{gás ideal}}_{T_1 \to T_2} + \Delta s^{\text{gás ideal}}_{P_1 \to P_2} \right] + \Delta s^{\text{res}}_{T_2,P_2} \qquad (5.62)$$

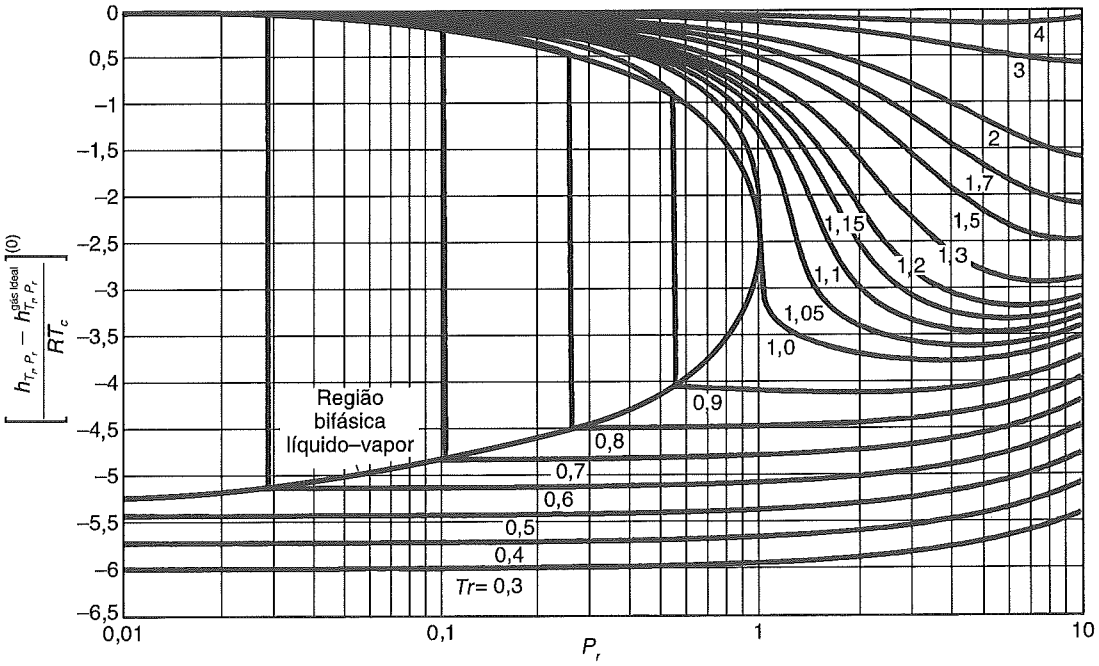


Figura 5.4 Termo de fluido simples da entalpia residual generalizada. Baseado na equação de estado de Lee–Kesler.

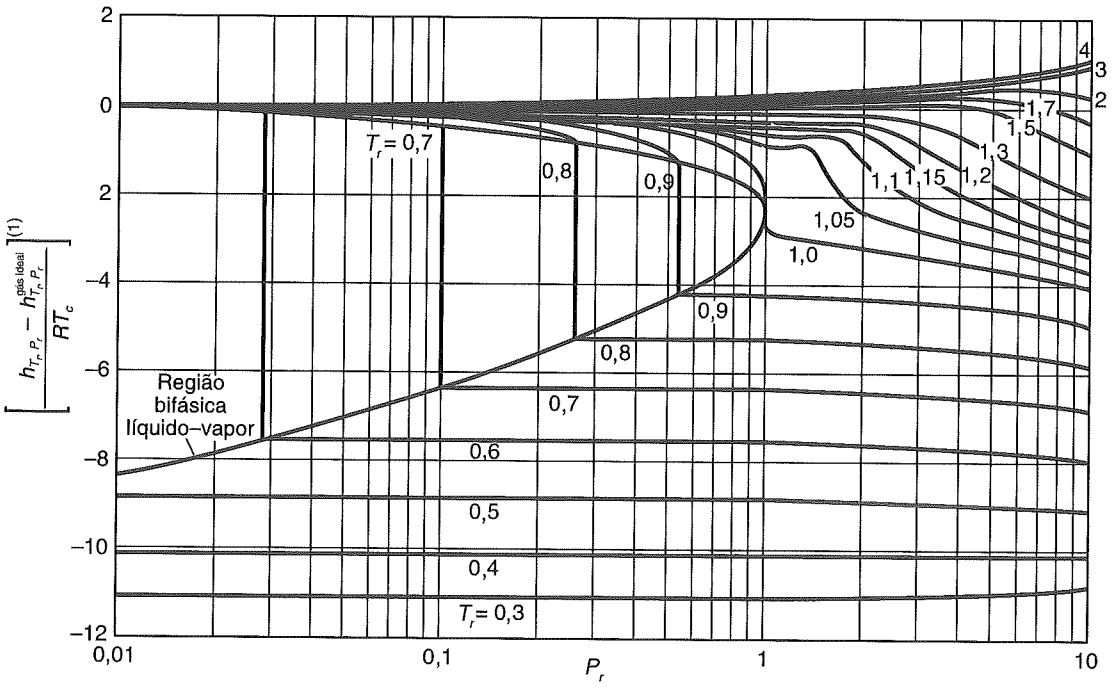


Figura 5.5 Termo de correção da entalpia residual generalizada. Baseado na equação de estado de Lee–Kesler.

A substituição da Equação (3.62) para os dois termos de gás ideal dá

$$s_2 - s_1 = \Delta s^{\text{res}}_{T_2,P_2} + \left[\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T}\mathrm{d}T - R\ln\frac{P_2}{P_1}\right] - \Delta s^{\text{res}}_{T_1,P_1} \tag{5.63}$$

Diferentemente da entalpia, a variação da entropia com a pressão de um gás ideal não é zero. Para calcular a entropia residual, somamos e subtraímos $s^{\text{gás ideal}}_{T,P=0}$ na Equação (5.61):

$$s_{T,P} - s^{\text{gás ideal}}_{T,P} = \left(s_{T,P} - s^{\text{gás ideal}}_{T,P=0}\right) - \left(s^{\text{gás ideal}}_{T,P} - s^{\text{gás ideal}}_{T,P=0}\right) \tag{5.64}$$

Usando a rede termodinâmica, podemos determinar cada uma das diferenças do lado direito da Equação (5.64). À temperatura constante, a entropia pode ser escrita em termos da propriedade independente P. De acordo com a Equação (5.36),

$$\mathrm{d}s_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P \tag{5.65}$$

No caso de um gás ideal, a equação do gás ideal pode ser diferenciada fornecendo

$$\mathrm{d}s^{\text{gás ideal}}_T = -R\frac{\mathrm{d}P}{P} \tag{5.66}$$

A integração da Equação (5.66) dá

$$s^{\text{gás ideal}}_{T,P} - s^{\text{gás ideal}}_{T,P=0} = -\int_0^P R\frac{\mathrm{d}P}{P} \tag{5.67}$$

Para o fluido real, podemos substituir a Equação (5.56) na (5.65):

$$\mathrm{d}s_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P = -\left[\frac{zR}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P \tag{5.68}$$

Integrando da pressão zero até a pressão do estado desejado, temos

$$s_{T,P} - s_{T,P=0}^{\text{gás ideal}} = \int_0^P -\left[\frac{zR}{P} + \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P\right] dP \tag{5.69}$$

Finalmente, obtemos a entropia residual subtraindo a Equação (5.67) da Equação (5.69):

$$s_{T,P} - s_{T,P}^{\text{gás ideal}} = R\int_0^P -\left[\frac{z-1}{P} + \frac{T}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P\right] dP \tag{5.70}$$

Para usar a compressibilidade generalizada, reescrevemos a Equação (5.70) em coordenadas reduzidas:

$$\frac{\Delta s_{T_r,P_r}^{\text{res}}}{R} = \frac{s_{T_r,P_r} - s_{T_r,P_r}^{\text{gás ideal}}}{R} = \int_0^P -\left[\frac{z-1}{P_r} + \frac{T_r}{P_r}\left(\frac{\partial z}{\partial T_r}\right)_P\right] dP_r \tag{5.71}$$

Novamente, a Equação (5.71) pode ser integrada com dados apropriados ou uma equação de estado para z. Se usarmos a equação de estado de Lee–Kesler, os resultados apresentam um termo de fluido simples e um termo de correção. A expressão da entropia residual por meio dessa equação de estado é dada no Apêndice E. A entropia residual pode, então, ser calculada por

$$\frac{s_{T_r,P_r} - s_{T_r,P_r}^{\text{gás ideal}}}{R} = \left[\frac{s_{T_r,P_r} - s_{T_r,P_r}^{\text{gás ideal}}}{R}\right]^{(0)} + \omega\left[\frac{s_{T_r,P_r} - s_{T_r,P_r}^{\text{gás ideal}}}{R}\right]^{(1)} \tag{5.72}$$

Gráficos dos termos de fluido simples e de correção para a entropia residual são dados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente. Tabelas com os valores numéricos obtidos da mesma maneira são apresentados no Apêndice C (Tabelas C.5 e C.6).

▶ EXEMPLO 5.5
Solução Alternativa para o Exemplo 5.4 por Meio de Funções Residuais

Repita o Exemplo 5.4 usando dados da correlação generalizada de Lee–Kesler para a entalpia residual de modo a representar o comportamento não-ideal.

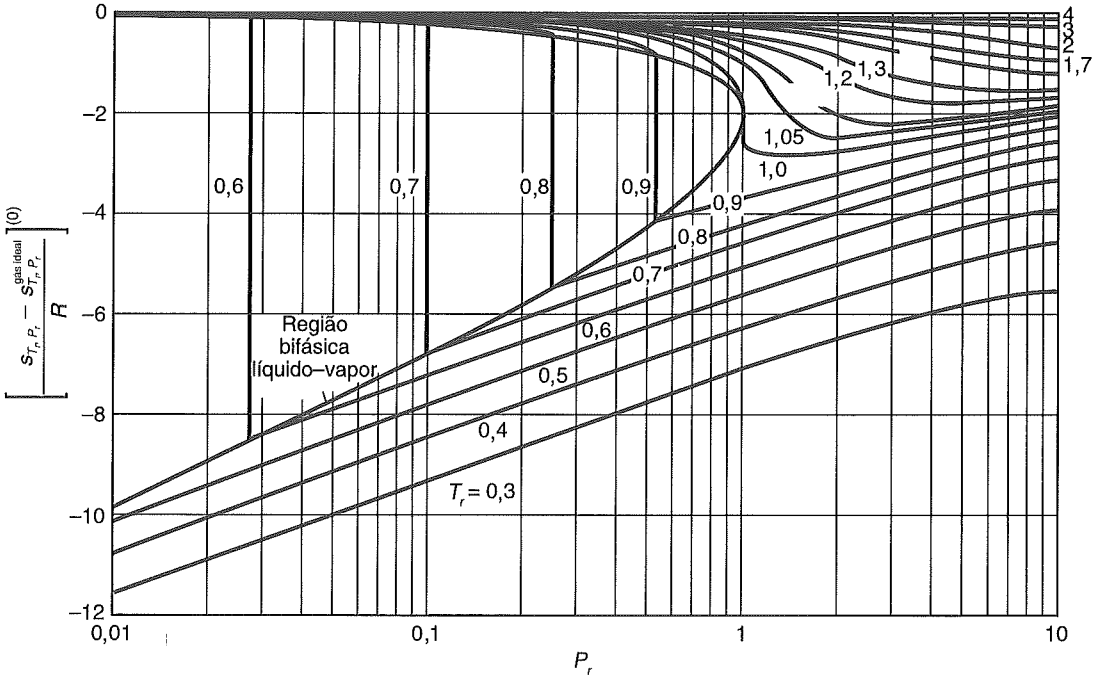


Figura 5.6 Termo de fluido simples da entropia residual generalizada. Baseado na equação de estado de Lee–Kesler.

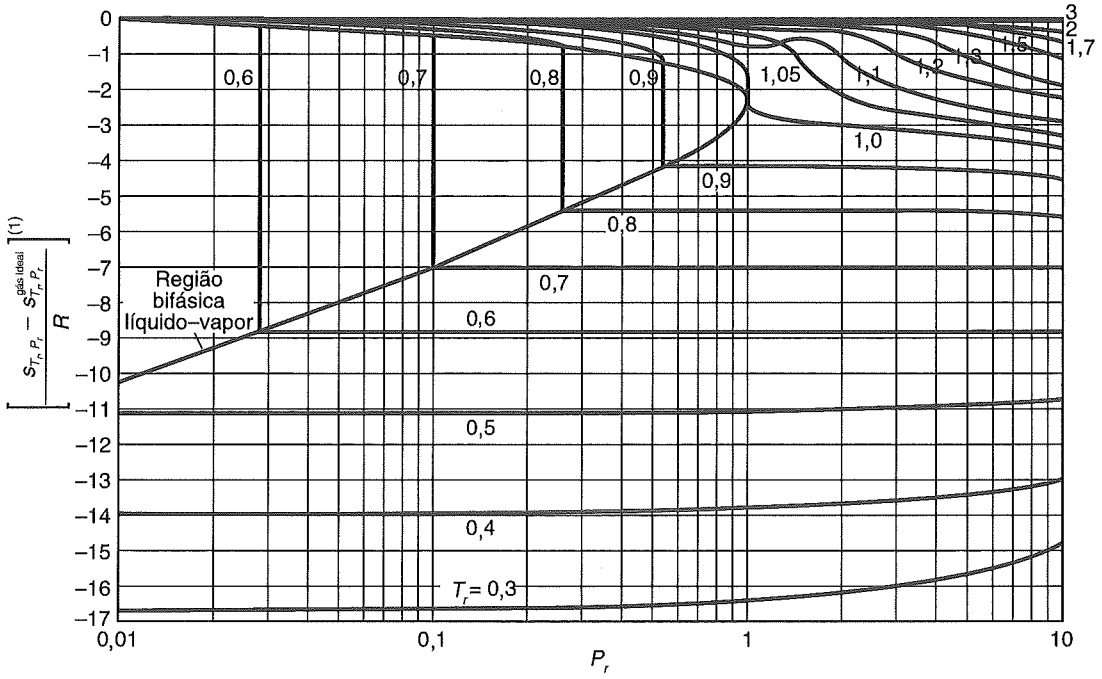


Figura 5.7 Termo de correção da entropia residual generalizada. Baseado na equação de estado de Lee–Kesler.

SOLUÇÃO O esquema do processo é apresentado na Figura E5.4A. Para determinar o calor, precisamos calcular a diferença de entalpia entre a saída (estado 2) e a entrada (estado 1). A partir da Equação (5.51), obtemos

$$q + w_s = h_2 - h_1 = -\Delta h^{\text{res}}_{T_1,P_1} + \left[\int_{T_1}^{T_2} c_p \mathrm{d}T + 0\right] + \Delta h^{\text{res}}_{T_2,P_2} \qquad \text{(E5.5A)}$$

Para determinar valores da entalpia residual, podemos usar as tabelas de Lee–Kesler. Elas têm a forma

$$\frac{\Delta h^{\text{res}}_{T_r,P_r}}{RT_c} = \frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c} = \left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c}\right]^{(0)} + \omega\left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c}\right]^{(1)}$$

Obtendo as propriedades críticas e o fator acêntrico para o *n*-butano a partir do Apêndice A.1, temos

$$T_c = 425{,}2\ [\text{K}]$$
$$P_c = 37{,}9\ [\text{bar}]$$
$$\omega = 0{,}199$$

Assim, as coordenadas reduzidas para o estado 1 e o estado 2 são

$$T_{1,r} = \frac{T_1}{T_c} = \frac{353{,}15\ [\text{K}]}{425{,}3\ [\text{K}]} = 0{,}83 \qquad \text{e} \qquad P_{1,r} = \frac{P_1}{P_c} = \frac{7{,}47\ [\text{bar}]}{38{,}0\ [\text{bar}]} = 0{,}20$$

$$T_{2,r} = \frac{T_2}{T_c} = \frac{393{,}15\ [\text{K}]}{425{,}2\ [\text{K}]} = 0{,}925 \qquad \text{e} \qquad P_{2,r} = \frac{P_2}{P_c} = \frac{18{,}9\ [\text{bar}]}{37{,}9\ [\text{bar}]} = 0{,}50$$

Podemos encontrar os valores para os termos da entalpia residual nas Tabelas C.3 e C.4 do Apêndice C. Para o estado 1, por interpolação:

$$\left[\frac{h_{T_1,r,P_1,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_1,r,P_1,r}}{RT_c}\right]^{(0)} = -0{,}413 \qquad \left[\frac{h_{T_1,r,P_1,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_1,r,P_1,r}}{RT_c}\right]^{(1)} = -0{,}622$$

assim

$$\frac{h_{T_1,r,P_1,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_1,r,P_1,r}}{RT_c} = \left[\frac{h_{T_1,r,P_1,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_1,r,P_1,r}}{RT_c}\right]^{(0)} + \omega\left[\frac{h_{T_1,r,P_1,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_1,r,P_1,r}}{RT_c}\right]^{(1)} = -0{,}536 \qquad \text{(E5.5B)}$$

e para o estado 2:

$$\left[\frac{h_{T_2,r,P_2,r} - h^{\text{gás ideal}_1}_{T_2,r,P_2,r}}{RT_c}\right]^{(0)} = -0{,}771 \quad \text{e} \quad \left[\frac{h_{T_2,r,P_2,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_2,r,P_2,r}}{RT_c}\right]^{(1)} = -0{,}994$$

assim

$$\frac{h_{T_2,r,P_2,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_2,r,P_2,r}}{RT_c} = \left[\frac{h_{T_2,r,P_2,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_2,r,P_2,r}}{RT_c}\right]^{(0)} + \omega\left[\frac{h_{T_2,r,P_2,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_2,r,P_2,r}}{RT_c}\right]^{(1)} = -0{,}969 \qquad \text{(E5.5C)}$$

O valor para a integral da capacidade calorífica é dado no Exemplo 5.4:

$$\Delta h^{\text{gás ideal}}_{T_1 \to T_2} = \int_{T_1}^{T_2} c_P \mathrm{d}T = R\int_{353}^{393} [1{,}935 + 36{,}915 \times 10^{-3}T - 11{,}402 \times 10^{-6}T^2]\mathrm{d}T = 4{,}696\ [\text{J/mol}] \qquad \text{(E5.5D)}$$

A substituição dos valores das Equações (E5.5B), (E5.5C) e (E5.5D) pela Equação (E5.5A) dá

$$h_2 - h_1 = 0{,}536RT_c + 4{,}696 - 0{,}969RT_c = 3{,}167\ [\text{J/mol}]$$

O valor calculado por meio da equação de estado de Redlich–Kwong difere desse valor de 11,0%. Que valor você acha que é mais preciso? Resolvendo para o calor, obtemos

$$\boxed{q = \Delta h - w_s = 1067\ [\text{J/mol}]} \quad \blacktriangleleft$$

▶ EXEMPLO 5.6
Entalpia Residual para um Gás de van der Waals

Desenvolva a expressão da função entalpia residual para um gás que obedeça à equação de estado de van der Waals. Escreva-a em termos de coordenadas reduzidas.

SOLUÇÃO Uma vez que a equação de van der Waals é explícita em pressão, é conveniente escolher T e v como variáveis independentes.[7] Conseqüentemente, usamos o volume infinito como o limite de gás ideal. Em analogia com a Equação (5.52), podemos escrever:

$$\Delta h^{\text{res}}_{T,v} = h_{T,v} - h^{\text{gás ideal}}_{T,P} = \left(h_{T,v} - h^{\text{gás ideal}}_{T,v=\infty}\right) - \left(h^{\text{gás ideal}}_{T,P} - h^{\text{gás ideal}}_{T,v=\infty}\right) = h_{T,v} - h^{\text{gás ideal}}_{T,v=\infty}$$

Desejamos determinar a diferença entre a entalpia no volume do estado de interesse e um volume infinito, à temperatura constante. Podemos escrever para a variação da variável dependente h

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v$$

À temperatura constante,

$$\mathrm{d}h_T = \left(\frac{T\partial s + v\partial P}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v = \left[T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T\right]\mathrm{d}v = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T\right]\mathrm{d}v$$

na qual usamos a relação entre as propriedades fundamentais para h, Equação (5.7), e uma relação de Maxwell, Equação (5.18). As derivadas podem ser determinadas derivando-se a equação de van der Waals $\left(P = \dfrac{RT}{v-b} - \dfrac{a}{v^2}\right)$

[7] Veja a discussão posterior à Equação (5.37); adicionalmente, o exame da Figura 5.2 mostra que a derivada da entropia em relação ao volume se reduz a equações de estado explícitas em P.

$$dh_T = \left[T\frac{R}{v-b} + v\left(-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}\right)\right]dv = \left[-\frac{RTb}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2}\right]dv \qquad \text{(E5.6)}$$

A integração da Equação (E5.6) do volume infinito, correspondente ao estado de gás ideal, até o volume v, dá

$$\Delta h^{\text{res}} = \int_{v=\infty}^{v} \left[-\frac{RTb}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2}\right]dv = \frac{RTb}{(v-b)} - \frac{2a}{v}$$

Podemos obter a expressão da entalpia residual em termos de coordenadas reduzidas substituindo nas Equações (4.39) e (4.40) as constantes de van der Waals a e b:

$$\frac{\Delta h^{\text{res}}}{RT_c} = \frac{T_r}{3v_r - 1} - \frac{9}{4v_r}$$

▶ 5.5 EXPANSÃO DE JOULE-THOMSON E LIQÜEFAÇÃO

A dependência em pressão da propriedade termodinâmica entalpia produz fenômenos interessantes no caso da expansão livre, sem restrições, de gases reais. A Figura 5.8 mostra em forma esquemática um gás fluindo através de um tampão poroso. O gás entra no sistema no estado 1 em P_1 e T_1 e sai a uma pressão significativamente mais baixa, P_2. Desejamos estudar o efeito dessa expansão, denominada expansão de Joule–Thomson, à temperatura do gás na saída, T_2. Como o gás permanece uma fração de tempo no tampão, pode-se considerar que não ocorre transferência de calor; assim, temos um processo adiabático. Além disso, o trabalho de eixo é zero. Desprezando-se os efeitos de energia cinética, a primeira lei para esse processo de estrangulamento adiabático, em estado estacionário, se reduz a

$$h_2 - h_1 = \Delta h = 0 \qquad (5.73)$$

Chamamos um processo que ocorre a entalpia constante, tal como neste caso, de **isentálpico**.

Podemos determinar a variação de temperatura que ocorre quando a pressão diminui no processo de estrangulamento isentálpico conhecendo a derivada, $(\partial T/\partial P)_h$. Chamamos essa relação de **coeficiente de Joule–Thomson**, μ_{JT}.

$$\mu_{\text{JT}} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \qquad (5.74)$$

A Figura 5.9 mostra as curvas de entalpia constante (isentápicas) em um diagrama TP. Na região sombreada, os coeficientes angulares das curvas são positivos; portanto, $\mu_{\text{JT}} > 0$, tal como definido pela Equação (5.74). Nessa região, a temperatura diminui com a diminuição da pressão durante o processo de estrangulamento. Como a diminuição de temperatura com a queda da pressão corresponde a uma diminuição da energia cinética molecular, a energia potencial molecular tem que estar aumentando ou então a conservação de energia seria violada. Podemos considerar que as moléculas são mais estáveis quando estão mais próximas umas das outras a pressão maior e, em conseqüência, que as forças atrativas são predominantes nessa região. De forma inversa, na região não-sombreada, os coeficientes angulares das isentálpicas são negativos; portanto, $\mu_{\text{JT}} < 0$. A temperatura aumentará com a diminuição da pressão, o que indica que as forças repulsivas dominam o comportamento nessa região. Essas duas regiões estão separadas pela **linha de inversão**, onde o coeficiente angular de T em função de P é zero; assim, as interações atrativas e repulsivas se equilibram exatamente. Para uma determinada pressão, a temperatura à qual os dois tipos de interação se equivalem é conhecida como **temperatura Boyle**.

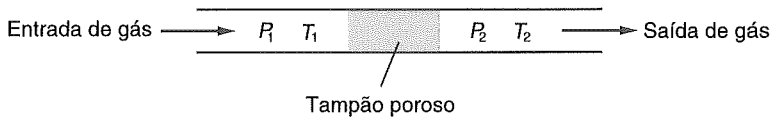


Figura 5.8 Esquema da expansão de Joule–Thomson através de um tampão poroso.

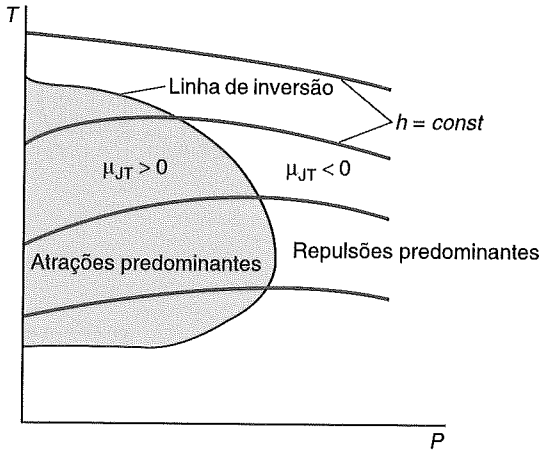


Figura 5.9 Curvas características de entalpia constante em um diagrama *PT*. A linha de inversão separa as regiões de coeficientes de Joule–Thomson positivos e negativos.

Podemos usar a rede termodinâmica para obter uma expressão para μ_{JT} em termos das relações entre propriedades *PvT* e capacidades caloríficas. Vamos começar com a Equação (5.46):

$$dh = c_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right] dP \tag{5.46}$$

Temos que usar a capacidade calorífica real dada pela Equação (5.48). Durante a expansão de Joule–Thomson, dh é zero; assim, podemos reescrever a Equação (5.46) como

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right]}{c_P} = \frac{\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right]}{c_P^{\text{gás ideal}} - \int_{P_{\text{gás ideal}}}^{P_{\text{real}}} \left[T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P\right] dP} \tag{5.75}$$

onde substituímos a Equação (5.48) para a capacidade calorífica real, uma vez que as interações intermoleculares são importantes. Se tivermos uma equação de estado ou dados apropriados do tipo *PvT* e a capacidade calorífica de um fluido, podemos obter μ_{JT} a partir da Equação (5.75). Como alternativa, podemos determinar experimentalmente μ_{JT} usando o tampão poroso da Figura 5.8 para obter uma c_P desconhecida.

▶ EXEMPLO 5.7
Coeficiente de Joule–Thomson a Partir da Equação de Virial

Obtenha a expressão para o coeficiente de Joule–Thomson usando a equação de virial, em pressão, truncada no segundo coeficiente. Use as expressões dos estados correspondentes apresentadas no Capítulo 4 para a dependência de B com a temperatura, obtendo, assim, uma correlação generalizada para μ_{JT}.

SOLUÇÃO Para usar a Equação (5.75), precisamos escrever a equação de virial explícita em volume. Isto pode ser feito rearranjando a Equação (4.59):

$$v = \frac{RT}{P}(1 + B'P) = \frac{RT}{P} + B'RT \tag{E5.7A}$$

Obtemos então a primeira e a segunda derivadas:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + RB' + RT\left(\frac{dB'}{dT}\right) \tag{E5.7B}$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = R\left(\frac{dB'}{dT}\right) + RT\left(\frac{d^2B'}{dT^2}\right) \tag{E5.7C}$$

A substituição das Equações (E5.7A), (E5.7B) e (E5.7C) na Equação (5.75) dá:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right]}{c_P} = \frac{\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v\right]}{c_P^{\text{gás ideal}} - \int_{P_{\text{gás ideal}}}^{P_{\text{real}}} \left[T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P\right] dP}$$

$$= \frac{RT^2\left(\frac{dB'}{dT}\right)}{c_P^{\text{gás ideal}} - \int_{P_{\text{gás ideal}}}^{P_{\text{real}}} \left\{T\left[R\left(\frac{dB'}{dT}\right) + RT\left(\frac{d^2B'}{dT^2}\right)\right]\right\} dP} \qquad \text{(E5.7D)}$$

Para obter μ_{JT} a partir desta equação, podemos usar as expressões dos estados correspondentes dadas no Capítulo 4. Usando as Equações (4.58), (4.62) e (4.63), obtemos

$$B' = \frac{B}{RT} = \frac{B_r T_c}{P_c T} = \frac{B_r}{P_c T_r} = \frac{B^{(0)} + \omega B^{(1)}}{P_c T_r} \qquad \text{(E5.7E)}$$

Substituindo as relações generalizadas das Equações (4.64) e (4.65) pela Equação (E5.7E), temos

$$B' = \frac{1}{P_c}\left[\left(\frac{0{,}083}{T_r} - \frac{0{,}422}{T_r^{2,6}}\right) + \omega\left(\frac{0{,}139}{T_r} - \frac{0{,}172}{T_r^{5,2}}\right)\right] \qquad \text{(E5.7F)}$$

As expressões da primeira e da segunda derivadas são:

$$\left(\frac{dB'}{dT}\right) = \frac{1}{P_c}\left[\left(-\frac{0{,}083}{TT_r} + \frac{1{,}097}{TT_r^{2,6}}\right) + \omega\left(-\frac{0{,}139}{TT_r} + \frac{0{,}894}{TT_r^{5,2}}\right)\right] \qquad \text{(E5.7G)}$$

e

$$\left(\frac{d^2B'}{dT^2}\right) = \frac{1}{P_c}\left[\left(\frac{0{,}166}{T^2T_r} - \frac{3{,}950}{T^2T_r^{2,6}}\right) + \omega\left(\frac{0{,}278}{T^2T_r} - \frac{5{,}545}{T^2T_r^{5,2}}\right)\right] \qquad \text{(E5.7H)}$$

Substituindo as Equações (E5.7G) e (E5.7H) em (E5.7D) e simplificando, temos

$$\mu_{JT} = \frac{-\frac{RT}{P_c}\left[\left(-\frac{0{,}083}{T_r} + \frac{1{,}097}{T_r^{2,6}}\right) + \omega\left(-\frac{0{,}139}{T_r} + \frac{0{,}994}{T_r^{5,2}}\right)\right]}{c_P^{\text{gás ideal}} - \int_0^P \left[\frac{R}{P_c}\left[\left(\frac{0{,}083}{T_r} - \frac{2{,}853}{T_r^{2,6}}\right) + \omega\left(\frac{0{,}139}{T_r} - \frac{4{,}651}{T_r^{5,2}}\right)\right]\right] dP} \qquad \text{(E5.7I)}$$

onde fixamos P_{ideal} como igual a zero. Finalmente, integrando e substituindo $T = T_r T_c$, obtemos:

$$\mu_{JT} = \frac{-\frac{T_c}{P_c}\left[\left(-0{,}083 + \frac{1{,}097}{T_r^{1,6}}\right) + \omega\left(-0{,}139 + \frac{0{,}994}{T_r^{4,2}}\right)\right]}{\frac{c_P^{\text{gás ideal}}}{R} - P_r\left[\left(\frac{0{,}083}{T_r} - \frac{2{,}853}{T_r^{2,6}}\right) + \omega\left(\frac{0{,}139}{T_r} - \frac{4{,}651}{T_r^{5,2}}\right)\right]} \qquad \text{(E5.7J)}$$

A Equação (E5.7J) é uma relação generalizada para μ_{JT}. Se as propriedades críticas e o fator acêntrico de uma substância são conhecidos, podemos usar a Equação (E5.7J) para calcular o coeficiente de Joule–Thomson em um estado específico a uma temperatura T e pressão P. ◀

A expansão de Joule–Thomson pode ser usada para liqüefazer gases se ela for executada na região em que $\mu_{JT} > 0$ à esquerda da linha de inversão na Figura 5.9. A liqüefação é um importante processo industrial: há um mercado significativo para gases liqüefeitos. Por exemplo, nitrogênio, hélio e hidrogênio líquidos são usados freqüentemente para retirar energia em sistemas criogênicos. Além disso, a separação de nitrogênio e oxigênio do ar pode ser realizada por liqüefação. Porém, as temperaturas às quais esses gases condensam são muito baixas. O He condensa a 4,4 K, enquanto o N_2 condensa a 77 K. A liqüefação desses gases necessita de um montante significativo de refrigeração.

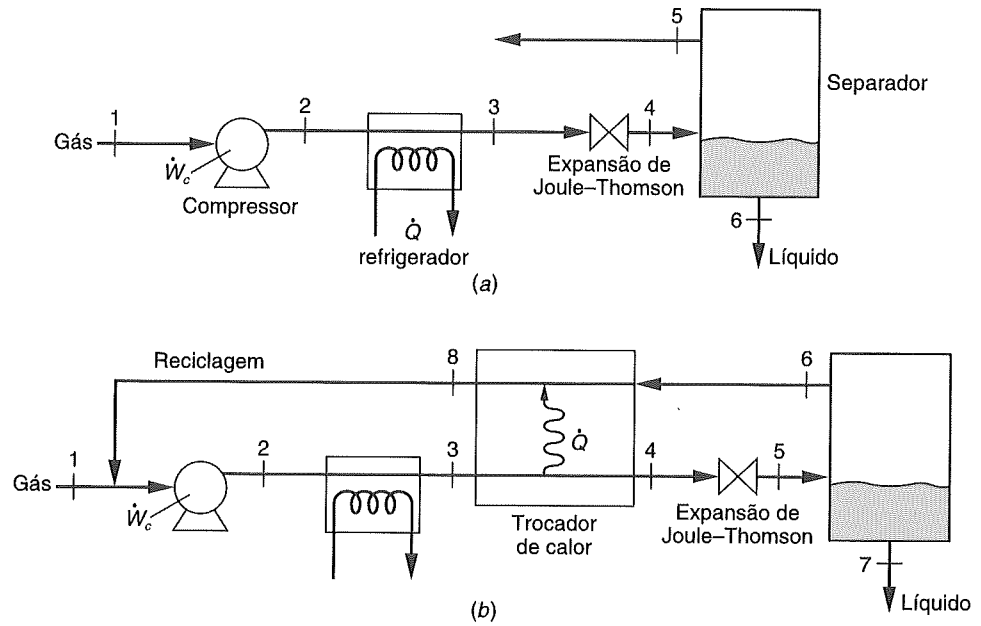


Figura 5.10 Liqüefação de gases usando a expansão de Joule–Thomson. (*a*) Processo básico de liqüefação usando a expansão de Joule–Thomson e (*b*) processo Linde.

Uma representação esquemática de um processo de liqüefação é mostrada na Figura 5.10*a*. Primeiro, o gás é comprimido do estado 1 até o estado 2 para aumentar sua pressão. Entretanto, durante a compressão, a temperatura do gás também aumenta. Ele é então resfriado do estado 2 até o estado 3 para baixar sua temperatura. Esses dois processos são realizados para se levar o gás para a região sombreada da Figura 5.9 e colocar o gás em um estado em que um processo de estrangulamento levará o gás para a região de duas fases. O gás sofre agora uma expansão de Joule–Thomson isentálpica, do estado 3 até o estado 4, no qual o valor da temperatura baixa o suficiente para que ocorra a condensação. Os fluxos de vapor e de líquido nos estados 5 e 6, respectivamente, são então separados. Uma melhora no processo de liqüefação é mostrada na Figura 5.10*b*. Nesse processo, um trocador de calor adicional é empregado para utilizar a capacidade de refrigeração do gás não-condensado. Esse gás é então reciclado. O processo descrito na Figura 5.10*b* é conhecido como processo Linde.

▶ EXEMPLO 5.8
Liqüefação de N_2 por Estrangulamento de Joule–Thomson

Considere a liqüefação do N_2 por estrangulamento de Joule–Thomson. Se na entrada da válvula de expansão temos $T_1 = -122°C$ e $P_1 = 100$ bar e a saída está a 1 bar, determine a porcentagem de N_2 que é liqüefeita.

SOLUÇÃO Podemos resolver este problema usando os gráficos generalizados para a entalpia residual. Obtendo as propriedades para o N_2 no Apêndice A.1,

$$T_c = 126{,}2 \text{ [K]}$$
$$P_c = 33{,}8 \text{ bar}$$
$$\omega = 0{,}039$$

Uma vez que o fator acêntrico, ω, é pequeno, usaremos somente o termo de fluido simples nas correlações generalizadas. As coordenadas reduzidas para o estado 1 são

$$T_{1,r} = \frac{T_1}{T_c} = \frac{151 \text{ [K]}}{126{,}2 \text{ [K]}} = 1{,}20 \qquad \text{e} \qquad P_{1,r} = \frac{P_1}{P_c} = \frac{100 \text{ [bar]}}{33{,}8 \text{ [bar]}} = 3{,}0$$

Podemos então encontrar os valores para o termo de entalpia residual na Tabela C.1 do Apêndice C:

$$\left[\frac{h_{T_1,r,P_1,r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_1,r,P_1,r}}{RT_c}\right] = -2{,}81 \qquad \text{(E5.8A)}$$

Para o estado 2, temos

$$P_{2,r} = \frac{P_2}{P_c} = \frac{1\ [\text{bar}]}{33{,}8\ [\text{bar}]} = 0{,}03$$

Na Figura 5.4, observamos que a região bifásica está em

$$T_{2,r} = 0{,}61$$

assim

$$T_2 = \mathrm{T}_{2,r}T_c = 0{,}61 \times 126{,}2\ [\mathrm{K}] = 77\ [\mathrm{K}]$$

Aplicando a Equação (5.50) para este processo isentálpico:

$$\frac{h_2 - h_1}{RT_c} = 0 = \frac{-\Delta h^{\text{res}}_{T_1,P_1}}{RT_c} + \frac{\Delta h^{\text{gás ideal}}_{T_1 \to T_2}}{RT_c} + \frac{\Delta h^{\text{res}}_{T_2,P_2}}{RT_c} \qquad \text{(E5.8B)}$$

Para determinar a variação de entalpia do gás ideal, precisamos obter a capacidade calorífica no Apêndice A.2:

$$\frac{c_P}{R} = 3{,}28 + 0{,}593 \times 10^{-3}T$$

Portanto,

$$\frac{\Delta h^{\text{gás ideal}}_{T_1 \to T_2}}{RT_c} = \frac{1}{T_c}\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{R}\mathrm{d}T = \frac{1}{126{,}2}\int_{151}^{77} [3{,}28 + 0{,}593 \times 10^{-3}T]\mathrm{d}T = -1{,}28 \qquad \text{(E5.8C)}$$

Rearranjando a Equação (E5.8B) e substituindo os valores das Equações (E5.8A) e (E5.8C), obtemos

$$\frac{\Delta h^{\text{res}}_{T_2,P_2}}{RT_c} = \frac{\Delta h^{\text{res}}_{T_1,P_1}}{RT_c} - \frac{\Delta h^{\text{gás ideal}}_{T_1 \to T_2}}{RT_c} = -1{,}53$$

É útil ver esse processo em um gráfico de entalpia generalizada hP, como mostra a Figura E5.8. A "regra da alavanca" é ilustrada.

A qualidade pode ser determinada por:

$$\Delta h^{\text{res}} = (1 - x)\Delta h^{\text{res}}_{l} + x\Delta h^{\text{res}}_{v}$$

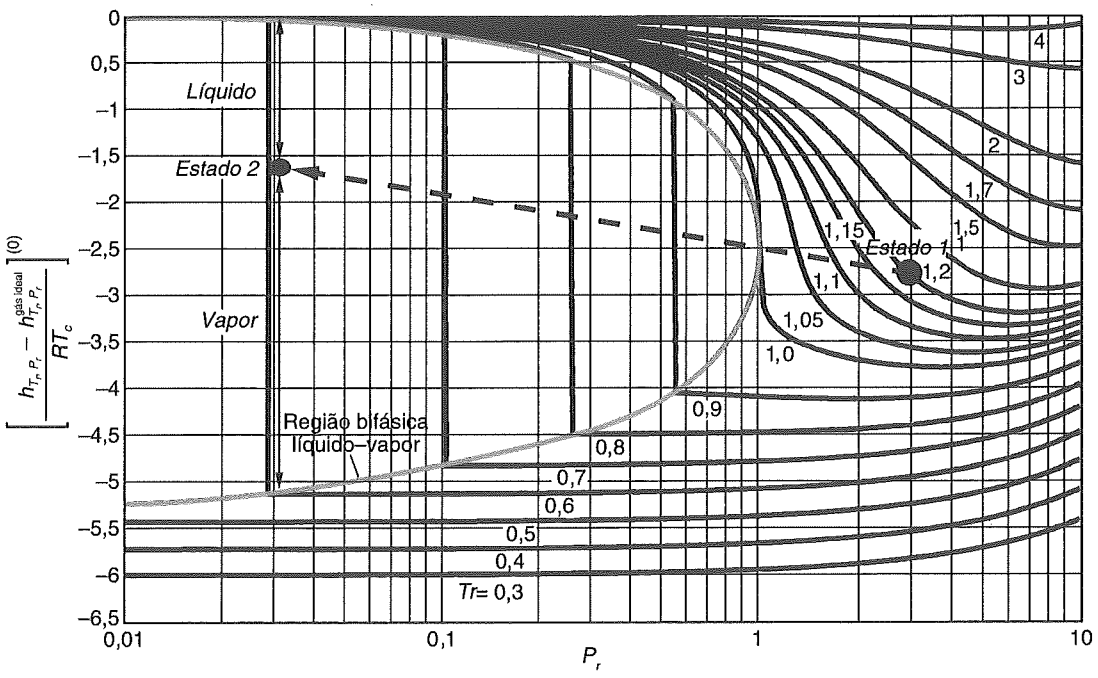


Figura E5.8 Processo de liqüefação do N_2 entre o estado 1 e o estado 2.

Resolvendo para x, obtemos

$$x = \frac{\Delta h^{\text{res}} - \Delta h_l^{\text{res}}}{\Delta h_v^{\text{res}} - \Delta h_l^{\text{res}}} = \frac{-1{,}5 + 5{,}1}{-0{,}1 + 5{,}1} = 0{,}72$$

Como a qualidade representa a fração de vapor, concluímos que aproximadamente 28% do fluxo de entrada são liqüefeitos. ◀

▶ 5.6 RESUMO

Neste capítulo, desenvolvemos uma **rede termodinâmica** para relacionar as propriedades termodinâmicas mensuráveis, fundamentais e auxiliares. A rede nos permite usar dados de propriedades disponíveis para resolver problemas da primeira e da segunda leis, para sistemas que têm comportamento não-ideal. Geralmente, desejamos relações entre propriedades termodinâmicas fundamentais e auxiliares, tais como u, s e h, e grandezas que possamos medir, tais como as propriedades mensuráveis P, v, T, ou grandezas cujos dados experimentais estejam normalmente disponíveis, como c_v, c_P, β, κ, e equações de estado. Para resolver esses problemas, é freqüentemente necessário construir **caminhos hipotéticos** para calcular a variação de uma propriedade desejada entre dois estados. Semelhantemente, a abordagem para a obtenção de soluções dos problemas de equilíbrio de fases e equilíbrio com reações químicas na segunda metade do livro residirá na habilidade de explorar relações entre propriedades e propor caminhos que nos permitam usar apropriadamente os dados disponíveis.

Para um sistema com composição constante, as duas propriedades que escolhemos para fixar o estado do sistema se tornam as **variáveis independentes**. Podemos escrever uma variação diferencial de qualquer outra propriedade, a **variável dependente**, em termos dessas duas propriedades, como ilustra a Equação (5.4). A partir da forma combinada da primeira e da segunda leis, desenvolvemos relações envolvendo propriedades fundamentais. Usamos então o formalismo matemático para formar uma *rede* complexa de relações termodinâmicas. Estão incluídas nessa rede as relações de Maxwell, a regra da cadeia, a inversão de derivadas, a relação cíclica e as Equações (5.22) a (5.24). Um conjunto de expressões úteis relacionando derivadas parciais com T, P, s e v está resumido na Figura 5.2. Utilizamos estas expressões para resolver problemas da primeira e da segunda leis semelhantes àqueles dos Capítulos 2 e 3, mas agora para fluidos reais.

Funções residuais em geral nos fornecem um caminho conveniente para calcular a contribuição não-ideal para variações de propriedades de gases reais (ou líquidos). A função residual de qualquer propriedade termodinâmica é a diferença dessa propriedade entre o estado físico real, no qual uma substância se encontra, e a de um gás ideal hipotético nas mesmas T e P. Em nível molecular, podemos considerar que uma função residual representa a variação no valor de uma propriedade se pudermos "desligar" as interações intermoleculares no fluido real. Gráficos do termo de fluido simples e do termo de correção para a função entalpia residual são apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente. No Apêndice C, são apresentadas tabelas dos seus valores numéricos (Tabelas C.3 e C.4). O mesmo tipo de dados para a entropia residual é apresentado nas Figuras 5.6 e 5.7 e no Apêndice C (Tabelas C.5 e C.6). Esses valores são obtidos pela equação de estado de Lee–Kesler.

A expansão de Joule–Thomson resulta de uma expansão livre, sem restrições, de gases reais. Tal processo ocorre a entalpia constante e é denominado **isentálpico**. Podemos determinar a variação de temperatura resultante da diminuição da pressão no processo de estrangulamento isentálpico se conhecermos o **coeficiente de Joule–Thomson**, $\mu_{JT} = (\partial T/\partial P)_h$. A expansão de Joule–Thomson é a base dos processos de **liqüefação**, tais como os mostrados na Figura 5.10.

▶ 5.7 PROBLEMAS

5.1 Escreva equações análogas à Equação (5.5a) para a diferencial exata da energia interna, du, em função de cada um dos seguintes conjuntos de variáveis independentes:

(a) $u = u(T, P)$

(b) $u = u(T, s)$

(c) $u = u(h, s)$

5.2 Usando a rede termodinâmica, mostre que para um gás ideal

$$u = u \text{ (somente da } T)$$

5.3 Para um gás ideal, mostre que

$$c_P = c_v + R$$

5.4 Mostre que um gás ideal segue a regra cíclica em P, v e T.

5.5 Avalie a derivada

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{T,P}$$

para uma substância pura, que segue a equação de estado de Peng–Robinson. O subscrito T,P indica que a temperatura e a pressão são mantidas constantes.

5.6 Usando a equação de van der Waals, encontre uma expressão para a derivada

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s$$

em termos de a, b, c_P, R, v e T.

5.7 Considere a seguinte equação de estado:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2$$

na qual B' e C' são parâmetros constantes, independentes da temperatura. Encontre as expressões a seguir, em função de B', C', R, P, T e c_P:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s, \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_s$$

5.8 Considere a seguinte relação entre propriedades:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_s$$

(a) Proponha um processo físico em um sistema que seja descrito pela relação anterior. Esboce o processo e descreva-o, tão completamente quanto necessário, para garantir que essa relação seja válida.
(b) Com base no processo que você escolheu no item (a), você acha que a relação tem um valor positivo, negativo ou é 0? **Justifique sua resposta.**

5.9 Mostre que

(a) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{\kappa}$

(b) $c_P - c_v = \frac{v T \beta^2}{\kappa}$

5.10 Use o resultado do Problema 5.9(b) para calcular a diferença, $c_P - c_v$, para a acetona líquida a 20°C e 1 bar. Dados podem ser encontrados na Tabela 4.4. Repita para o benzeno e o cobre. Como os valores obtidos se assemelham ao valor de c_P?

5.11 Mostre que

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\beta}{\kappa}$$

e

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\beta v$$

5.12 Antes da popularização dos microcomputadores, era comum representar os dados de propriedades termodinâmicas em forma de diagramas gráficos. O diagrama de Mollier apresenta h (eixo y) contra s (eixo x). Obtenha uma expressão para o coeficiente angular de uma isócora (curva de volume constante), em um diagrama de Mollier, para (a) um gás ideal (em termos de T, v, c_v, c_P e R); (b) um gás de van der Waals (em termos de T, v, c_v, c_P, a, b e R).

5.13 Desenvolva uma relação geral, para a variação de temperatura em relação à pressão, mantendo a entropia constante:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$$

(a) Avalie a expressão para um gás ideal.
(b) A partir do resultado no item (a), mostre que, para um gás ideal com c_P constante, uma expansão isentrópica do estado 1 até o estado 2 conduz à Equação (2.92).
(c) Avalie a expressão para um gás que obedeça à equação de estado de van der Waals.

5.14 Deduza a Equação (5.48).

5.15 Sua companhia desenvolveu, há pouco, um novo processo de refrigeração. Esse processo usa um gás secreto, denominado Gás A. Você é encarregado de obter dados de propriedades termodinâmicas para esse gás. Os dados a seguir já foram obtidos para o vapor superaquecido:

	P = 10 bar		P = 12 bar	
T[°C]	v[m³/kg]	s[kJ/(kg K)]	v[m³/kg]	s[kJ/(kg K)]
80	0,16270	5,4960	0,13387	?
100	0,17389		0,14347	

Tão *precisamente* quanto possível, introduza um valor para s na tabela anterior. Indique, claramente, sua abordagem e enuncie qualquer suposição feita. *Não* admita comportamento de gás ideal.

5.16 Propano, a 350°C e 600cm³/mol, se expande isentropicamente em uma turbina. A pressão de saída é a atmosférica. Qual é a temperatura de saída? O comportamento PvT foi ajustado à equação de van der Waals com

$$a = 92 \times 10^5 \,[(\text{atm cm}^6)/\text{mol}^2]$$

$$b = 91 \,[\text{cm}^3/\text{mol}]$$

(a) Resolva esta equação usando T e v como variáveis independentes, ou seja,

$$s = s(T, v)$$

(b) Resolva esta equação usando T e P como variáveis independentes.

5.17 Você precisa projetar um aquecedor, para preaquecer um gás que flui em um reator químico. A temperatura de entrada é 27°C e a pressão de entrada é 50 bar. Você deseja aquecer o gás até 227°C e 50 bar. Você tem uma equação de estado para o gás:

$$z = 1 + \frac{aP}{\sqrt{T}} \qquad \text{com a} = -0{,}070\,[\text{K}^{1/2}/\text{bar}]$$

e dados de capacidade calorífica de *gás ideal*:

$$\frac{c_P}{R} = 3{,}58 + 3{,}02 \times 10^{-3}T \quad \text{onde } T \text{ está em [K]}$$

(a) Nessas condições, as forças atrativas ou as forças repulsivas dominam o comportamento desse gás? **Explique.**

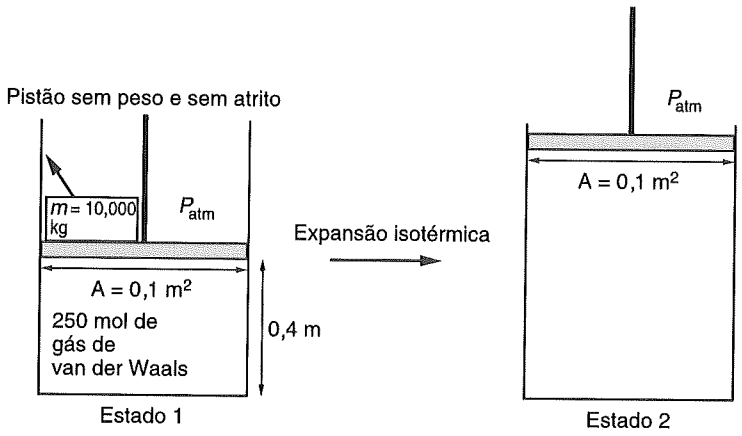
(b) Calcule, tão precisamente quanto possível, a quantidade de calor necessária, em [J/mol].

5.18 Considere a montagem pistão–cilindro mostrada no final deste problema; 250 mols do gás se expandem isotermicamente depois da remoção do bloco de 10.000 kg.

(a) Qual é a variação de energia interna para o processo de expansão?

(b) Qual é a variação da entropia do universo para esse processo?

Admita que o comportamento PvT pode ser descrito pela equação de van der Waals com $a = 0{,}5$ [Jm³/mol²], $b = 4 \times 10^{-5}$ [m³/mol] e que a capacidade calorífica de gás ideal tem um valor constante de $c_p^{\text{gás ideal}} = 35$ J/(mol K).



5.19 Considere a montagem pistão–cilindro mostrada no final deste problema. Ela está bem isolada e, inicialmente, contém dois blocos de 10.000 kg em repouso sobre o pistão de 0,05 m². A temperatura inicial é 500 K. A pressão ambiente é 10 bar. Dois moles do gás A estão contidos no cilindro. Este gás é comprimido em um processo no qual outro bloco de 10.000 kg é colocado sobre o pistão. Os dados a seguir estão disponíveis para o gás A:

(i) Capacidade calorífica de *gás ideal* para o gás A, a pressão constante:

$$c_P = 20 + 0{,}05T$$

onde c_P está em [J/(mol K)] e T está em [K].

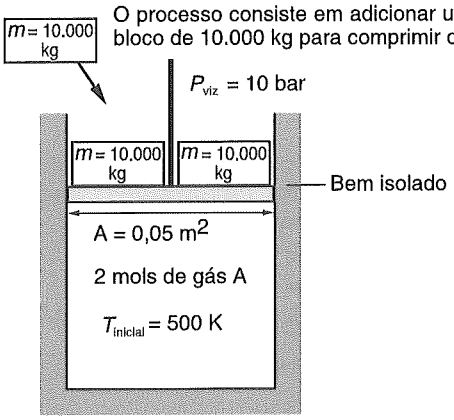
(ii) O gás A pode ser descrito pela equação de estado a seguir:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{aP}{T}$$

com constantes

$$a = 25\,\text{K} \qquad \text{e} \qquad b = 3{,}2 \times 10^{-5}\,\text{m}^3/\text{mol}$$

Determine a temperatura do gás A depois desse processo. *Observação*: Esse processo de compressão *não* é isentrópico. Qual é a variação da entropia do universo para esse processo?



5.20 Um mol de CO está contido, inicialmente, na metade de um tanque rígido bem isolado. Sua temperatura é de 500 K. A outra metade do tanque está inicialmente vazia. Um diafragma separa os dois compartimentos. Cada compartimento tem um volume de 1 L. Repentinamente, o diafragma se rompe. Use a equação de van der Waals para qualquer comportamento não-ideal. Responda às perguntas a seguir:
(a) Qual é a c_v no estado inicial?
(b) Você espera que a temperatura aumente, diminua ou permaneça constante? Justifique sua resposta com argumentos moleculares. Seja específico quanto à natureza das forças envolvidas.
(c) Qual é a temperatura do estado final?
(d) Qual é a variação da entropia do universo para esse processo?

5.21 Um recipiente rígido, bem isolado, é dividido em dois compartimentos por uma partição. O volume de cada compartimento é 0,1 m^3. Inicialmente, um compartimento contém 400 mol de gás A a 300 K e o outro está vazio. A partição é, então, afastada e permite-se que o gás atinja o equilíbrio. O gás A não é ideal nestas circunstâncias, mas pode ser bem descrito pela seguinte equação de estado:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2}$$

com constantes

$$a = 42\,[(\text{J K m}^3)/\text{mol}^2] \qquad \text{e} \qquad b = 3{,}2 \times 10^{-5}\,[\text{m}^3/\text{mol}].$$

Você pode considerar a capacidade calorífica de gás ideal do gás A como sendo

$$c_v = (3/2)R$$

Calcule a temperatura final.

5.22 Considere o enchimento de um cilindro de gás com etano, a partir de uma linha de alimentação de alta pressão. Antes de o enchimento ter início, o cilindro estava vazio. A válvula é aberta, expondo o tanque a uma linha de 3 MPa a 500 K, até a pressão do cilindro alcançar 3 MPa. Em seguida, a válvula é fechada. O volume do cilindro é de 50 L. Para o etano, use a equação de estado de virial, em pressão, truncada:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P$$

com

$$B' = -2{,}8 \times 10^{-8}\,[\text{m}^3/\text{J}]$$

(a) Qual é a temperatura *imediatamente* após a válvula ser fechada?
(b) Se o cilindro ficar armazenado a 293 K por muito tempo, qual será a variação da entropia do universo (a partir do estado original *vazio*)?

5.23 Em analogia com a Equação (5.58), desenvolva uma expressão para a função energia interna residual em coordenadas adimensionais:

$$\frac{\Delta u^{\text{res}}_{T_r,v_r}}{RT_c} = \frac{u_{T_r,v_r} - u^{\text{gás ideal}}_{T_r,v_r}}{RT_c} = ?$$

5.24 Obtenha uma expressão para as funções entalpia e entropia residuais, para um gás que segue a equação de estado de Redlich–Kwong.

5.25 Calcule a entalpia e a entropia residuais para a água a 400°C e 30 MPa, usando correlações generalizadas. Compare esses valores com os das tabelas de vapor. A capacidade calorífica ideal do vapor é útil neste cálculo.

5.26 Calcule as variações de entalpia e de entropia do C_2H_6, de um estado a 300 K e 30 bar para um estado a 400 K e 50 bar, usando funções residuais.

5.27 Repita o Problema 5.16 usando a função entropia residual.

5.28 Metano, fluindo a 2 mol/min, é adiabaticamente comprimido de 300 K e 1 bar até 10 bar. Qual é o trabalho mínimo necessário?

5.29 Desenvolva uma relação para o coeficiente de Joule–Thomson em função somente do coeficiente de expansão térmica, da capacidade calorífica a pressão constante e de propriedades termodinâmicas mensuráveis.

5.30 Qual é o μ_{JT} para um gás ideal?

5.31 Determine as expressões para o coeficiente de expansão térmica, a compressibilidade isotérmica e o coeficiente Joule–Thomson, em termos de T, v, c_v, a, b e R, para um gás que obedeça à equação de estado de van der Waals.

5.32 Determine o μ_{JT} para vapor a 1 MPa e 300°C, usando dados das tabelas de vapor.

5.33 Use a equação de estado de van der Waals para traçar a linha de inversão para o N_2 em um diagrama PT, como mostra esquematicamente a Figura 5.9.

5.34 Etileno é liqüefeito por uma expansão de Joule–Thomson. O etileno entra no processo de estrangulamento a 50 bar e 0°C e sai a 10 bar. Qual é a fração do fluxo de entrada que é liqüefeito?

5.35 A velocidade do som, V_{som} [m/s], é formalmente igual à derivada parcial da pressão em relação à densidade, a entropia constante:

$$V_{som}^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s$$

Mostre que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s \left(\frac{v^2}{MM}\right)$$

onde MM é a massa molecular.

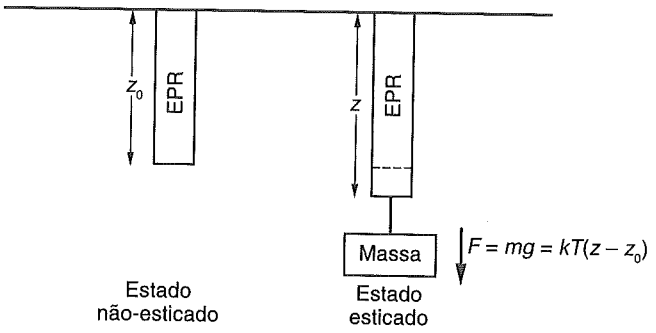
5.36 Com base na definição apresentada no Problema 5.35, use a rede termodinâmica para obter uma expressão para $[V_{som}]$ no ar. Qual é o valor de $[V_{som}]$ no ar a 20°C? Você pode considerar que o ar é um gás ideal com $c_P = (7/2)R$. Com base nesse resultado, a que distância está um raio, se você ouvir o trovão quatro segundos após ver o raio?

5.37 Com base na definição apresentada no Problema 5.35, use a rede termodinâmica para obter uma expressão, e um valor para $[V_{som}]$ na água a 20°C. Use as tabelas de vapor para os dados de propriedades termodinâmicas da água líquida.

5.38 Estamos interessados nas propriedades termodinâmicas de uma tira de borracha, quando ela é esticada (veja a seguir). Considere n mol da borracha de etileno-propileno (EPR) *pura*, que tem um comprimento z_0 quando não está esticada. Se a EPR for esticada pela aplicação de uma força F, atingirá um comprimento de equilíbrio z, dado por

$$F = kT(z - z_0)$$

onde k é uma constante positiva.



A capacidade calorífica da EPR não-esticada é dada por

$$c_z = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_z = a + bT \quad \text{onde } a \text{ e } b \text{ são constantes}$$

(a) Proponha relações entre propriedades fundamentais, para dU e dA, para esse sistema, no qual A é a energia de Helmholtz ($A = U - TS$). Lembre-se, da mecânica, de que o trabalho necessário para uma expansão elástica reversível é dado por

$$\delta W_{\text{rev}} = F\text{d}z$$

(b) Desenvolva uma expressão que relacione a variação de entropia com as variações de temperatura e de comprimento, ou seja, com as variáveis independentes z e T (e as constantes a, b, k, n e z_0). Em outras palavras, para $S = S(T,z)$, determine dS. *Sugestão*: Você precisará obter uma expressão para $(\partial S/\partial z)_T$. Isto poderá ser feito com a relação de Maxwell apropriada.
(c) Desenvolva uma expressão que relacione a variação de energia interna com as variações de temperatura e de comprimento. Para $U = U(T,z)$, determine dU.
(d) Considere as contribuições relativas de energia e de entropia para a expansão isotérmica da EPR. O termo energético (o componente da força que, na expansão isotérmica da borracha, aumenta a energia interna) é dado por

$$F_U = \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_T$$

enquanto o termo entrópico é dado por

$$F_S = -T\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_T$$

Obtenha expressões para F_v e F_S para a EPR.
(e) Se a mudança vista anteriormente, desde o estado não-esticado até o estado esticado, ocorresse adiabaticamente, a temperatura da EPR subiria, ficaria a mesma ou baixaria? Explique.

5.39 O processo visto no Exemplo 5.2 indica que precisamos *fornecer* trabalho ao sistema durante um processo de expansão. Determine se esse resultado é possível (no sentido termodinâmico); se for, explique-o fisicamente.

5.40 O gás A se expande *adiabaticamente* por uma turbina. O fluxo de entrada escoa a 100 bar e 600 K, enquanto o de saída está a 20 bar e 445 K. Calcule o trabalho produzido pela turbina. Os dados a seguir estão disponíveis para o gás A. A capacidade calorífica de gás ideal para este processo é

$$c_P = 30{,}0 + 0{,}02T$$

onde c_P está em [J/(mol K)] e T está em [K]. Dados PvT foram ajustados à equação a seguir

$$P(v - b) = RT + \frac{aP^2}{T}$$

onde $a = 0{,}001\,[(\text{m}^3\ \text{K})/(\text{bar mol})]$ e $b = 8 \times 10^{-5}\ [\text{m}^3/\text{mol}]$

CAPÍTULO 6

Equilíbrio de Fases I: Formulação do Problema

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 6, você deve ser capaz de:

- Explicar por que é conveniente usar a propriedade termodinâmica energia de Gibbs para determinar o equilíbrio de fases de substâncias puras. Discutir o balanço entre o efeito da energia e o efeito entrópico no equilíbrio.
- Aplicar a relação entre propriedades fundamentais para a energia de Gibbs e outras ferramentas da rede termodinâmica para determinar como a pressão de uma substância pura em equilíbrio de fases varia com a temperatura e como outras propriedades variam. Escrever a equação de Clapeyron e usá-la para relacionar T e P para uma substância pura no equilíbrio de fases. Obter a equação de Clausius–Clapeyron para misturas líquido–vapor, identificando as hipóteses usadas. Relacionar a equação de Clausius–Clapeyron com a equação de Antoine.
- Aplicar a termodinâmica a misturas. Escrever a diferencial de uma dada propriedade extensiva, dK, em termos de $m + 2$ variáveis independentes, sendo m o número de componentes da mistura. Definir e encontrar valores para propriedades de substâncias puras, propriedades totais de uma solução, propriedades parciais molares e propriedades de mistura (variação da propriedade em um processo de mistura).
- Definir uma propriedade parcial molar e descrever a sua importância ao se trabalhar com misturas. Calcular o valor de uma propriedade parcial molar para um componente de uma mistura utilizando métodos analíticos e gráficos. Aplicar a equação de Gibbs–Duhem para relacionar as propriedades parciais molares dos diferentes componentes de uma mistura.
- Relacionar variação de volume, entalpia e entropia de mistura com as interações intermoleculares relativas entre espécies semelhantes (i-i) e entre espécies diferentes (i-j). Definir a entalpia de solução. Calcular a entalpia de mistura a partir da entalpia de solução ou vice-versa.
- Identificar o papel do potencial químico — ou seja, da energia de Gibbs parcial molar — como o critério químico do equilíbrio.

6.1 INTRODUÇÃO

Até aqui utilizamos a termodinâmica para estabelecer relações entre os estados de um sistema que sofre um determinado processo. Podemos aplicar a primeira e a segunda leis a processos reversíveis e irreversíveis para obter (1) a potência necessária ou fornecida, (2) a quantidade de

calor absorvida ou dissipada, ou (3) o valor de uma propriedade desconhecida (por exemplo, T) do estado final (ou inicial). Nos capítulos restantes, vamos estudar outro tipo de problema que também podemos abordar através da termodinâmica — a composição de uma mistura quando esta alcança o equilíbrio entre fases coexistentes ou na presença de reações químicas.

Engenheiros químicos constantemente trabalham com processos em que **substâncias químicas reagem** para formar o(s) produto(s) desejado(s). Esse produto deve ser **separado** de outros subprodutos, bem como dos reagentes que não reagiram. Esquemas de separação típicos envolvem o contato ou a formação de fases distintas, nas quais um dos componentes da mistura se separa de forma preferencial. A tecnologia de separações também é uma das principais preocupações na limpeza de ambientes contaminados. Portanto, é desejável que possamos calcular o grau em que as substâncias reagem quimicamente e o grau em que uma determinada espécie se transfere para uma outra fase em função das condições do processo.

Esses problemas conduzem à segunda área principal da termodinâmica, que formularemos agora. Essa área trata *somente* de sistemas em equilíbrio. Deve-se ressaltar que essa área também se baseia nas mesmas observações da natureza (conservação de energia e direcionalidade) que já estudamos. Nesses tipos de problemas, porém, desejamos calcular como as espécies químicas se distribuem entre as fases quando existir mais de uma fase (**equilíbrio de fases**) ou qual é a distribuição das espécies (quando se chega ao equilíbrio) quando as moléculas do sistema reagem quimicamente (**equilíbrio de reações químicas**). Vamos estudar primeiramente o equilíbrio de fases. Os cálculos a serem realizados são restritos a sistemas em equilíbrio; portanto, fornecem informações sobre a direção da força motriz para um determinado sistema (ou seja, o sistema segue espontaneamente para seu estado de equilíbrio), mas nenhuma informação sobre a velocidade com que ele alcança o equilíbrio.

Uma representação geral do problema de equilíbrio de fases é ilustrada na Figura 6.1. Nesta figura, α e β podem representar qualquer fase: sólida, líquida ou vapor. Estamos interessados em qualquer um dos seguintes equilíbrios: líquido–vapor, líquido–líquido, líquido–sólido, gás–sólido ou sólido–sólido. Você consegue pensar em um exemplo para cada tipo? Vamos considerar sistemas fechados, uma vez que, estritamente falando, somente sistemas fechados podem estar em equilíbrio termodinâmico. Em um sistema aberto, a massa flui para dentro e para fora através da fronteira. Para a massa fluir, é necessário algum tipo de força motriz, como, por exemplo, um gradiente de pressão. Porém, não podemos ter simultaneamente um gradiente de pressão e equilíbrio mecânico (pressões iguais). Assim, desenvolveremos nosso formalismo para sistemas fechados. A análise do equilíbrio também tem um papel importante para sistemas abertos, uma vez que nos indica a força motriz para a transferência de espécies químicas de uma fase para outra.

Como já discutimos no Capítulo 1, para um sistema estar em equilíbrio mecânico não pode haver um gradiente de pressão. De forma análoga, em equilíbrio térmico, não há gradiente térmico no sistema. Portanto, podemos escrever

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \qquad \text{Equilíbrio térmico} \tag{6.1}$$

e

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \qquad \text{Equilíbrio mecânico} \tag{6.2}$$

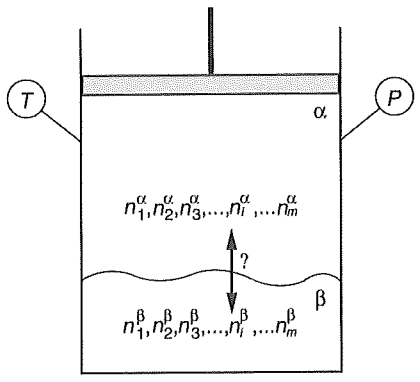


Figura 6.1 Problema genérico de equilíbrio de fases.

Esses dois critérios para o equilíbrio são óbvios e, portanto, diretos de se formular. Eles envolvem propriedades mensuráveis. Para verificarmos que essas condições representam critérios para o equilíbrio, podemos nos perguntar, por exemplo: "O que ocorreria se $T^{\alpha} > T^{\beta}$?" A energia fluiria do quente para o frio — portanto, fluiria da fase α para a fase β até que as temperaturas se igualassem. Um argumento semelhante pode ser proposto para a pressão e o equilíbrio mecânico.[1] Na discussão que se segue, assumiremos os equilíbrios térmico e mecânico; conseqüentemente, na formulação do problema do equilíbrio de fases, precisamos medir somente a temperatura e a pressão de uma das fases, pois esses valores têm que ser os mesmos para o sistema como um todo. Este conceito é ilustrado esquematicamente na Figura 6.1, onde medidas de temperatura e de pressão são feitas somente na fase α e se aplicam ao sistema inteiro. Uma montagem pistão–cilindro é usada para nos lembrar que o sistema tem que ser capaz de variar o seu volume para estabelecer os equilíbrios térmico e mecânico.

A força motriz para transferência de espécies químicas não é tão facilmente visualizável. Este capítulo focaliza as seguintes questões:

- Quais são os critérios para o equilíbrio químico de uma espécie i?

$$?_i^{\alpha} = ?_i^{\beta} \qquad \text{para o equilíbrio químico?}$$

- Como usamos esses critérios para resolver problemas de equilíbrio de fases (com T e P conhecidas)?

Antes de começarmos, observe que nem a fração molar nem a concentração, ambas propriedades mensuráveis, correspondem à força motriz para a transferência de espécies entre as fases (como, por exemplo, a diferença de temperatura corresponde à força motriz para a transferência de energia entre as fases). Por exemplo, considere um sistema ar–água em que exista o equilíbrio de fases entre as fases vapor e líquida. Seria um absurdo imaginar que o oxigênio se transferiria do ar para a água até que a sua fração molar na água atingisse o valor de 0,21 ou, reciprocamente, que a água se transferiria para dentro do ar até que todo o vapor fosse praticamente formado por água! Infelizmente, a propriedade termodinâmica que conduz um sistema para o equilíbrio químico, ao contrário dos equilíbrios térmico ou mecânico, não é uma propriedade mensurável.

Existem dois aspectos distintos envolvidos no problema descrito anteriormente. (1) Temos que compreender por que fases diferentes coexistem, seja para substâncias puras seja para misturas. (2) Temos, também, que desenvolver um formalismo que considere misturas e variação de composição; até este ponto, tratamos somente com sistemas de composição constante. Em vez de abordar esses dois aspectos simultaneamente, nossa abordagem consiste em isolar cada um dos problemas, resolvê-los e então integrá-los para resolver todo o problema do equilíbrio de fases. A Figura 6.2 ilustra a nossa estratégia de resolução. Na Seção 6.2, aprenderemos por que duas fases coexistem em equilíbrio. Mostraremos isto para o caso mais simples possível — uma substância pura. Na Seção 6.3, aprenderemos como descrever de forma cuidadosa (e formal) a termodinâmica de misturas. Uma vez que tenhamos aprendido esses dois conceitos, eles serão utilizados na Seção 6.4 para obtermos a solução do problema apresentado na Figura 6.1.

▶ 6.2 EQUILÍBRIO DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

A Energia de Gibbs como Critério para o Equilíbrio Químico

Começaremos a nossa discussão de sistemas em equilíbrio considerando o equilíbrio de fases de uma substância pura (como mostra o lado direito superior da Figura 6.2). Alguns elementos deste tópico foram discutidos no Capítulo 1. Nesta seção, desenvolveremos um critério que nos indique quando duas fases coexistem em equilíbrio. A segunda lei da termodinâmica pode nos propiciar um caminho para responder a esta questão. Como já foi

[1] Estes critérios podem ser formalmente obtidos utilizando-se a maximização da entropia.

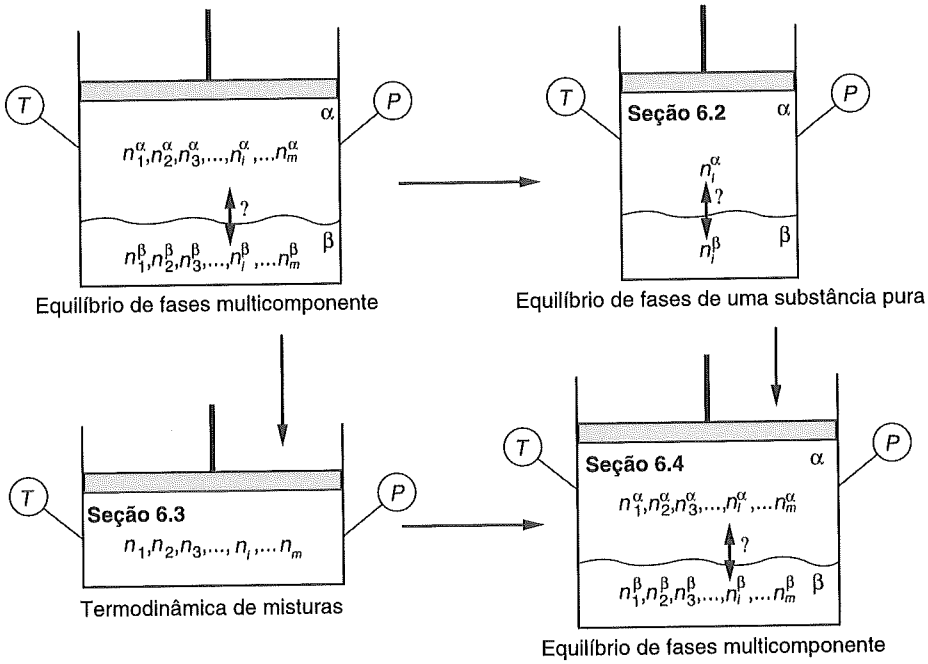


Figura 6.2 Redução do problema de equilíbrio de fases multicomponente.

visto no Capítulo 3, a entropia se relaciona com a direcionalidade de um processo. O equilíbrio representa o estado em que o sistema não tem tendência a mudanças (ou seja, nenhuma direcionalidade restante). O estado de equilíbrio ocorre quando a entropia do *universo* atinge um máximo. Assim, para uma substância pura à temperatura T e à pressão P existirá equilíbrio entre duas fases se a entropia do *universo* for maior com ambas as fases presentes do que se o sistema apresentar exclusivamente apenas uma das fases. Porém, esta abordagem é inadequada, pois, ao utilizarmos a entropia do *universo* inteiro, precisamos calcular a variação de entropia das vizinhanças bem como a do sistema. Seria preferível uma abordagem que nos permitisse calcular o equilíbrio de fases considerando *somente* as propriedades do sistema. Nesta seção, é usada uma combinação da primeira e da segunda leis para desenvolver uma propriedade nova, a energia de Gibbs, G. A energia de Gibbs é útil porque, determinando-se G simplesmente para cada fase de um *sistema*, podemos estabelecer quando duas fases coexistem em equilíbrio. Apresentaremos agora como G fornece essa informação.

Considere um sistema fechado composto da substância pura i em equilíbrio mecânico e térmico e, portanto, a T e P constantes. Na maioria dos problemas de equilíbrio de fases, o único trabalho é o trabalho Pv. Se considerarmos que existe *somente trabalho* Pv, a primeira lei na forma diferencial pode ser escrita como:

$$dU_i = \delta Q + \delta W = \delta Q - P dV_i \tag{6.3}$$

Utilizamos o índice inferior "i" para denotar que a análise é feita para a substância pura i. A razão para esta nomenclatura será discutida mais adiante, quando abordarmos as misturas na Seção 6.3. Para o equilíbrio mecânico, temos pressão constante, ou seja, $dP = 0$. Portanto, podemos subtrair $V_i dP$ do lado direito da Equação 6.3:

$$dU_i = \delta Q - P dV_i - V_i dP = \delta Q - d(PV_i) \tag{6.4}$$

Transferindo-se o termo $d(PV_i)$ para o lado esquerdo e utilizando a definição de entalpia, a Equação (6.4) se reduz a

$$dH_i = \delta Q \tag{6.5}$$

A segunda lei pode ser escrita como

$$dS_i \geq \frac{\delta Q}{T} \tag{6.6}$$

onde a desigualdade corresponde a processos irreversíveis (direcionais) enquanto a igualdade vale para processos reversíveis. Resolvendo para δQ, combinando a Equação (6.6) com a Equação (6.5) e rearranjando, obtemos

$$0 \geq \mathrm{d}H_i - T\mathrm{d}S_i \tag{6.7}$$

O equilíbrio térmico requer que estejamos a temperatura constante ($\mathrm{d}T = 0$); assim, o termo $S\mathrm{d}T$ pode ser subtraído do elemento da direita da Equação (6.7):

$$0 \geq \mathrm{d}H_i - T\mathrm{d}S_i - S_i\mathrm{d}T = \mathrm{d}(H_i - TS_i) \tag{6.8}$$

Podemos reconhecer o grupo de variáveis do lado direito da Equação (6.8), segundo o Capítulo 5, como a propriedade termodinâmica auxiliar energia de Gibbs, G_i:

$$G_i \equiv H_i - TS_i \tag{5.3}$$

Conseqüentemente, a combinação da primeira e da segunda leis atribui o seguinte comportamento ao nosso sistema fechado:

$$\boxed{0 \geq (\mathrm{d}G_i)_{T,P}} \tag{6.9}$$

Os índices inferiores "T" e "P" servem para nos lembrar que esta expressão só é válida a temperatura e pressão constantes, que são os critérios para equilíbrio térmico e equilíbrio mecânico, respectivamente. A Equação (6.9) nos diz que, para um processo *espontâneo*, a **energia de Gibbs** de um **sistema**, a pressão e temperatura constantes, sempre diminui (ou fica constante); essa energia nunca aumenta.[2] O sistema quer minimizar sua energia de Gibbs. O equilíbrio é o estado em que as propriedades do sistema não variam; portanto, o equilíbrio ocorre no mínimo da energia de Gibbs. Quando temos duas fases α e β, podemos escrever para a energia de Gibbs total de uma substância pura i que

$$G_i = n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta \tag{6.10}$$

onde n_i^α e n_i^β se referem ao número de moles de i nas fases α e β, respectivamente. Diferenciando esta expressão e aplicando a desigualdade apresentada na Equação (6.9), obtemos:

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(n_i^\alpha g_i^\alpha + n_i^\beta g_i^\beta) = \cancel{n_i^\alpha \mathrm{d}g_i^\alpha}^{0} + g_i^\alpha \mathrm{d}n_i^\alpha + \cancel{n_i^\beta \mathrm{d}g_i^\beta}^{0} + g_i^\beta \mathrm{d}n_i^\beta \leq 0 \tag{6.11}$$

Duas propriedades independentes fixam o estado de cada uma das fases da substância pura i; assim, a uma determinada T e P, g_i^α e g_i^β são constantes. Conseqüentemente, o primeiro e o terceiro termos na Equação (6.11) são iguais a zero.

Como temos um sistema fechado, uma espécie química saindo de uma fase tem que entrar na outra fase; logo,

$$\mathrm{d}n_i^\alpha = -\mathrm{d}n_i^\beta \tag{6.12}$$

Substituindo a Equação (6.12) na Equação (6.11) temos

$$(g_i^\beta - g_i^\alpha)\mathrm{d}n_i^\beta \leq 0 \tag{6.13}$$

A partir da Equação (6.13), podemos inferir como as espécies químicas de um sistema se comportam até alcançarmos o equilíbrio. Considere um sistema que inicialmente tem espé-

---

[2]Alternativamente, o desenvolvimento da energia de Gibbs também pode incluir o caso mais geral de um trabalho diferente do trabalho Pv, W^*. O análogo da Equação (6.9) seria então:

$$\delta W^* \geq (\mathrm{d}G_i)_{T,P} \tag{6.9*}$$

A integração da Equação (6.9*) mostra que um processo que aumente a energia de Gibbs é possível, mas *não* ocorrerá espontaneamente; na verdade, só ocorrerá com uma entrada de uma quantidade definida de trabalho, W^*, pelo menos igual ao valor do aumento da energia de Gibbs. Por exemplo, esta relação pode nos dizer qual é a quantidade mínima de trabalho exigida para separar dois gases que se misturarem espontaneamente. De forma inversa, a Equação (6.9*) nos fornece o trabalho útil máximo que podemos obter de um processo espontâneo, a T e P constantes. Na Seção 9.6 discute-se um caso em que o trabalho diferente do trabalho Pv é importante.

cies químicas em ambas as fases α e β. Se g_i^β for maior que g_i^α, dn_i^β tem que ser menor que zero para satisfazer à desigualdade. Fisicamente, a espécie i se transfere da fase β para a fase α, diminuindo a energia de Gibbs do sistema. A espécie se transfere até que somente a fase α esteja presente e, assim, não teremos equilíbrio de fases. Reciprocamente se g_i^α for maior que g_i^β, somente a fase β estará presente no equilíbrio. Entretanto, se as energias de Gibbs de ambas as fases forem iguais, a Equação (6.13) se tornará uma igualdade e o sistema não terá nenhuma tendência a mudanças. Esta condição representa o equilíbrio. Assim, o **critério para o equilíbrio químico** é quando a energia de Gibbs for um mínimo:

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \tag{6.14}$$

Observe a semelhança entre a Equação (6.14) e as Equações (6.1) e (6.2). *A variável auxiliar, a energia de Gibbs, embora não seja diretamente mensurável, fornece a mesma informação em relação ao equilíbrio químico que a temperatura fornece para o equilíbrio térmico e a pressão para o equilíbrio mecânico!*

Papéis da Energia e da Entropia no Equilíbrio de Fases

Estudaremos o sistema simples apresentado na Figura 6.3 para explorar as implicações do critério discutido anteriormente. Especificamente, examinaremos a interação entre os efeitos da energia e entrópico na determinação da energia de Gibbs. A Figura 6.3 mostra um sistema em que um gás ideal e um cristal perfeito coexistem, a temperatura T e pressão P. O sólido consiste em a puro, enquanto o gás ideal é constituído por dois componentes a e b. O componente b não condensa e, portanto, não se incorpora à rede sólida. Vamos estudar como a energia de Gibbs desse sistema depende da fração de a que é vaporizada. Como vimos anteriormente, o sistema alcança o equilíbrio no estado em que a energia de Gibbs é mínima. Porém, a energia de Gibbs pode ser reduzida pela diminuição de h ou pelo aumento de s. O lado direito da Figura 6.3 mostra gráficos de diferentes propriedades de a nesse sistema *contra* a fração da espécie a no vapor. Nesses gráficos, a entalpia está relacionada com a variação de energia do sistema. Como foi discutido na Seção 2.6, a entalpia é a propriedade apropriada para quantificar a variação de energia de um sistema fechado a pressão constante, pois combina a energia interna com o trabalho Pv. A entropia é multiplicada por T para dar a ela *unidade de energia*, de modo que possamos colocá-la no mesmo gráfico. A energia de Gibbs é encontrada subtraindo-se Ts de h.

Primeiramente, consideremos a entalpia do sistema. Como temos um gás ideal, não existe energia potencial intermolecular na fase gasosa, mas apenas energia cinética molecular, que é função somente da temperatura. Por outro lado, o sólido é mais estável que o gás e tem uma entalpia menor devido às forças atrativas entre os átomos de a envolvidos nas ligações. A entalpia do sistema inteiro pode ser relacionada à fração de átomos no sólido. Con-

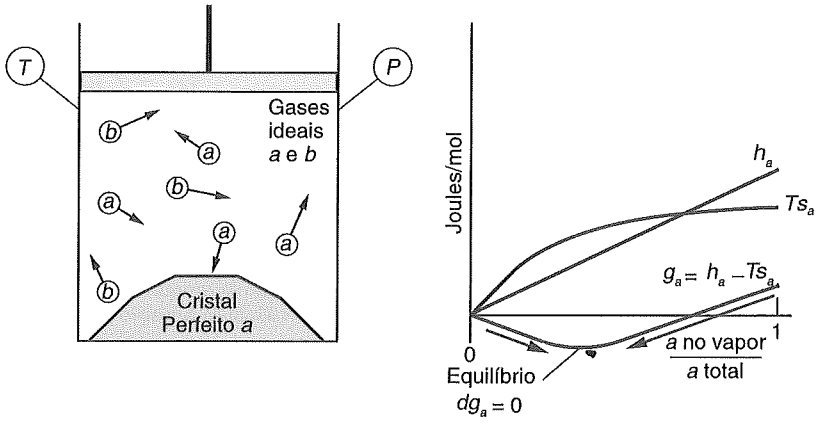


Figura 6.3 Representação esquemática de um problema simples de equilíbrio de fases e um gráfico com algumas propriedades termodinâmicas a uma temperatura em que a fase sólida e a fase vapor coexistem em equilíbrio.

sidere o processo de vaporização. Quando uma ligação no sólido é rompida para aumentar a fração de *a* no vapor, a energia potencial molecular do sistema aumenta de uma quantidade proporcional à entalpia de ligação. Cada átomo que sai do sólido aumenta a entalpia do sistema da mesma quantidade. Esse aumento proporcional se manifesta em uma relação linear entre a entalpia e a fração de *a* na fase vapor, como ilustra a Figura 6.3. Consideremos, agora, a entropia do sistema. A entropia não aumenta linearmente, como no caso da entalpia. Quando todo *a* está no sólido e o vapor é constituído somente por *b*, temos um sistema tão ordenado quanto é possível. O primeiro átomo de sólido que evapora provocará um aumento grande de desordem, pois o gás é capaz de assumir um número maior de configurações distintas. Quando mais átomos vaporizam, eles entram em um gás que tem cada vez mais *a*; portanto, para cada átomo adicional, é menor o aumento adicional de entropia. Intuitivamente, podemos ver que há muito mais *aleatoriedade* introduzida pelo primeiro átomo saindo de um sólido puro e entrando no vapor do que quando já existem muitos átomos de *a* na fase vapor.[3] Essa relação foi descrita no Capítulo 3 e pode ser desenvolvida formalmente usando-se a mecânica estatística. Ela também é apresentada no gráfico da Figura 6.3.

Nesse sistema, existem duas tendências que se opõem uma à outra. O cristal perfeito sem nenhuma fração de *a* no vapor é o sistema de energia (ou entalpia) mínima, mas o gás com todo *a* vaporizado maximiza a entropia. Para determinar o estado que o sistema atinge em equilíbrio, precisamos estabelecer o efeito dominante. Para isso, precisamos considerar somente a energia de Gibbs ($g_a = h_a - Ts_a$) do sistema. O compromisso ótimo entre o mínimo de entalpia e o máximo de entropia ocorre quando coexiste uma parte sólida e uma parte vapor. A pequenas frações de vapor, o aumento de entropia provocado pela introdução de *a* na fase gasosa compensa mais que amplamente o aumento de entalpia provocado pelo rompimento de uma ligação no sólido. Portanto, a energia de Gibbs diminui, de modo que esse processo ocorrerá espontaneamente e o sistema tenderá a sublimar. De maneira inversa, a altas frações de vapor, o aumento de estabilidade provocado pela formação de um sólido compensa com folga a diminuição de entropia associada à perda de um átomo do vapor; assim, o gás tenderá a cristalizar. Esses dois efeitos estão indicados pelas setas na Figura 6.3. Como ilustra a figura, o sistema existirá com duas fases em equilíbrio entre esses extremos com $g^s = g^v$.[4]

Consideremos agora uma temperatura muito mais baixa. Como a entropia é multiplicada por T, o efeito da aleatoriedade (entropia) não pode competir com a minimização da entalpia; neste caso, o estado de equilíbrio (*g* mínimo) ocorre quando o sistema existe como um sólido puro sem nenhum *a* no vapor. Conseqüentemente, todo o vapor cristaliza. Ao contrário, a temperaturas muito altas, domina o efeito da entropia e só existe vapor. Esse comportamento é consistente com a nossa experiência. Sólidos existem a baixas temperaturas e, quando a temperatura aumenta, eles sublimam (ou fundem-se).

A segunda lei estabelece que a entropia vai para um máximo; entretanto, se o nosso sistema estivesse no máximo de entropia, a fase sólida não existiria. Como resolver esse paradoxo? [*Sugestão*: Como a temperatura está sendo mantida constante?]

▶ EXEMPLO 6.1
Papel da Energia de Gibbs em Sistemas Biológicos

Vimos que a energia de Gibbs determina se um processo pode ocorrer espontaneamente. Este conceito pode ser aplicado para entendermos alguns aspectos dos sistemas biológicos. Use a energia de Gibbs para mostrar por que as proteínas que controlam organismos vivos complexos não são estáveis a temperaturas ambientes elevadas.

SOLUÇÃO A estrutura das proteínas pode ser considerada em diferentes níveis de organização. Proteínas são polímeros de cadeia longa nos quais uma sucessão de aminoácidos estão unidos através de ligações peptídicas — uma ligação entre o átomo de carbono do grupo carboxila de um aminoácido e o átomo de nitrogênio do grupo amino do aminoácido vizinho. Essa cadeia forma a estrutura primária da

[3]Alternativamente, podemos ver o aumento de entropia quando a espécie *a* entra no gás sem interagir com a espécie *b*. Como o gás é ideal, a espécie *a* não sabe que *b* existe. Entretanto, a pressão parcial de *a* aumenta à medida que mais *a* entra na fase vapor. No Exemplo 6.8, mostraremos quantitativamente que o aumento de entropia segue $y_a \ln y_a$ e não é, realmente, linear.

[4]Intuitivamente, podemos ver que este problema de equilíbrio pode ser colocado como um problema de substância "pura", uma vez que a fase gasosa é ideal e *a* não sabe que *b* existe. Depois que tratarmos as misturas, de modo geral, veremos formalmente que essa relação é válida para este caso especial. Ela é apresentada aqui para ajudar a formar uma estrutura conceitual para *g*.

proteína. A molécula de polímero dobra-se sobre si mesma, formando ligações coulombianas intramoleculares, ligações hidrogênio e ligações de van der Waals entre aminoácidos diferentes, que não são vizinhos na cadeia. O primeiro nível de dobra forma a estrutura secundária da proteína. Estruturas secundárias comuns incluem α-hélices e folhas β-pregueadas. O terceiro e o quarto níveis de dobragem formam a estrutura terciária e quaternária da proteína. A estrutura resultante bem definida tem propriedades químicas características que permitem à proteína executar a sua função específica.

Vamos considerar uma proteína nativa (n) com sua estrutura intacta e uma proteína desnaturada (d) que, por não possuir uma estrutura bem definida, não pode executar a sua função específica. A proteína nativa só permanece intacta dentro de uma faixa limitada de temperatura acima da temperatura ambiente. Podemos entender esse fato em termos da energia de Gibbs da proteína. As ligações intramoleculares que definem a estrutura de uma proteína fazem com ela seja energeticamente favorecida em relação à sua análoga desnaturada, na qual algumas das ligações dos níveis mais altos de organização estão rompidas; assim,

$$h_d > h_n \tag{E6.1A}$$

Por outro lado, a proteína desnaturada não está mais limitada pela sua estrutura tridimensional específica e pode assumir muito mais configurações possíveis. Conseqüentemente, sua entropia é muito mais alta, ou seja,

$$s_d > s_n \tag{E6.1B}$$

Para ver se uma proteína se desnatura espontaneamente, consideramos a diferença de energia de Gibbs entre suas formas nativa e desnaturada. Aplicando a definição de energia de Gibbs, temos:

$$\Delta g = g_d - g_n = (h_d - h_n) - T(s_d - s_n) \tag{E6.1C}$$

O sinal da variação da energia de Gibbs na Equação (E6.1C) depende da temperatura do sistema. A baixas temperaturas, o primeiro termo na Equação (E6.1C) domina e a análise da Equação (E6.1A) mostra que $\Delta g > 0$. Assim, a proteína não se desnatura espontaneamente. Quando a temperatura se eleva, o segundo termo fica mais importante e $\Delta g < 0$, pois a entropia da proteína desnaturada é maior. Assim, a temperaturas mais altas, as proteínas desnaturam espontaneamente. O balanço entre as ligações hidrogênio, as interações eletrostáticas e as interações de van der Waals, favorecidas energeticamente, e a aleatoriedade do estado desnaturado, favorecido entropicamente, determinam a temperatura em que uma proteína não é mais estável. Em sistemas biológicos, esse equilíbrio geralmente acontece entre 50° e 70°C.

A análise anterior está simplificada, pois não consideramos as interações da proteína com a solução em que ela se situa; no entanto, ela é essencialmente válida. Porém, em muitos casos as interações solvente–proteína constituem um componente importante no entendimento do comportamento desses sistemas; teremos que esperar até que tenhamos estudado a termodinâmica de misturas para abordar este caso mais complexo. ◀

Relação entre a Pressão de Saturação e a Temperatura: A Equação de Clapeyron

Na Seção 1.5, estudamos que P e T não são independentes para uma substância pura que existe em duas fases em equilíbrio. Desejamos agora propor uma expressão que relacione a pressão em que as duas fases possam coexistir com a temperatura do sistema. Essa expressão nos permitirá calcular, por exemplo, como a pressão de saturação varia com a temperatura. Antes de começarmos, vamos abordar qualitativamente os aspectos deste problema no contexto discutido anteriormente. Comecemos com o critério para o equilíbrio entre duas fases:

$$g_i^{\alpha} = g_i^{\beta} \tag{6.14}$$

Novamente, α e β podem representar as fases vapor, líquida ou sólida. Como duas variáveis intensivas especificam completamente o estado do sistema, o valor de g para cada fase é definido a uma determinada T e P. Assim, podemos representar superfícies da energia de Gibbs para cada fase, conforme ilustra a Figura 6.4. A interseção das duas superfícies, a denominada linha de coexistência, representa as condições em que a Equação (6.14) é satisfeita e as duas fases estão em equilíbrio. À esquerda da linha de coexistência, a fase β tem energia de Gibbs menor e representará a fase em que a energia de Gibbs está em um mínimo. Ao contrário, à direita, somente a fase α existe. Entretanto, em um determinado conjunto de condições para P e T na linha de coexistência, ambas as fases têm energias de Gibbs iguais; assim, as fases α e β coexistem em equilíbrio. Esta é a mesma linha que aparece na projeção PT da superfície PvT na Figura 1.6.

Qual fase é mais aleatória? Qual fase tem atração intermolecular mais forte?

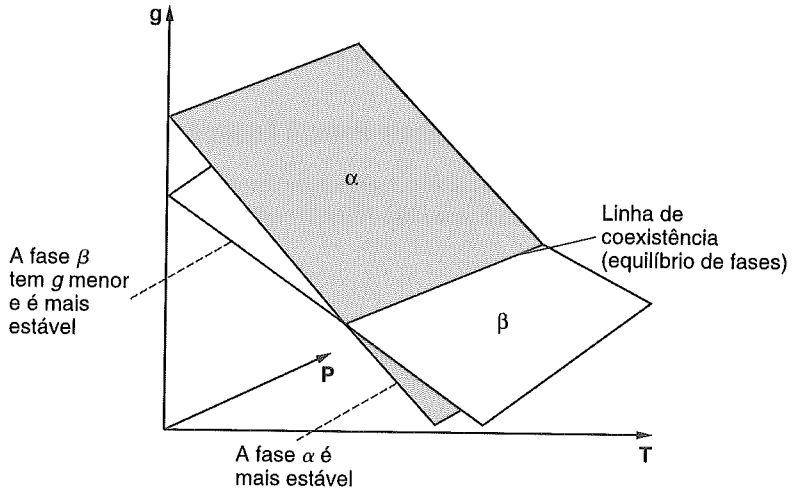


Figura 6.4 Gráfico das superfícies de Gibbs para duas fases, α e β.

Calculamos a relação entre P e T na linha de coexistência da seguinte maneira: considere um sistema com duas fases em equilíbrio a uma determinada P e T. Para uma pequena variação na temperatura de equilíbrio, dT, a variação na pressão de equilíbrio, dP, pode ser calculada, pois a Equação (6.14) tem que ser válida ao longo de toda a curva de coexistência. Conseqüentemente, as variações diferenciais da energia de Gibbs de cada fase têm que ser iguais:

$$dg_i^\alpha = dg_i^\beta \tag{6.15}$$

Como já vimos no Capítulo 5, a rede termodinâmica fornece um modo útil para relacionarmos as propriedades termodinâmicas auxiliares às propriedades mensuráveis. Aplicando a relação fundamental entre propriedades para g [Equação (5.9)] em cada fase, obtemos:

$$v_i^\alpha dP - s_i^\alpha dT = v_i^\beta dP - s_i^\beta dT \tag{6.16}$$

As indicações da fase foram omitidas em T e P. Por quê? O rearranjo conduz a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_i^\alpha - s_i^\beta}{v_i^\alpha - v_i^\beta} \tag{6.17}$$

Agora também podemos aplicar a Equação (6.14):

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \tag{6.14}$$

ou, pela definição da energia de Gibbs, Equação (5.3):

$$h_i^\alpha - Ts_i^\alpha = h_i^\beta - Ts_i^\beta \tag{6.18}$$

Resolvendo para a diferença de entropia:

$$s_i^\alpha - s_i^\beta = \frac{h_i^\alpha - h_i^\beta}{T} \tag{6.19}$$

A substituição da Equação (6.19) na Equação (6.17) nos permite obter a equação de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h_i^\alpha - h_i^\beta}{\left(v_i^\alpha - v_i^\beta\right)T} \tag{6.20}$$

A equação de Clapeyron relaciona o coeficiente angular da curva de coexistência com as variações de entalpia e de volume da transição de fase, ambas propriedades experimentalmente acessíveis! Você consegue pensar em como medir esses valores? Em outras palavras,

ela nos diz o aumento de pressão, dP, que é necessário para manter o equilíbrio de fases de uma substância quando a temperatura aumentou de dT.

Equilíbrio Líquido–Vapor de um Componente Puro: A Equação de Clausius–Clapeyron

Vamos considerar, agora, o caso específico do equilíbrio líquido–vapor. Nesta situação, o volume molar do líquido é freqüentemente desprezível em comparação com o volume do vapor:

$$v_i^l << v_i^v \text{ ou } v^l \approx 0 \qquad \text{(Suposição I)}$$

Esta suposição implica estarmos na região bifásica líquido–vapor longe do ponto crítico, conforme mostra a Figura 1.6. Se, além disso, considerarmos que o vapor obedece ao modelo de gás ideal,

$$v_i^v = \frac{RT}{P} \qquad \text{(Suposição II)}$$

a equação de coexistência para o equilíbrio líquido–vapor torna-se:

$$\frac{dP_i^{sat}}{dT} = \frac{P_i^{sat}\Delta h_{vap,i}}{RT^2} \qquad (6.21)$$

onde $\Delta h_{vap,i} = h_i^v - h_i^l$ e P_i^{sat} representam, respectivamente, a entalpia de vaporização e a pressão de saturação da substância i à temperatura T. Separando as variáveis,

$$\frac{dP_i^{sat}}{P_i^{sat}} = \frac{\Delta h_{vap,i}dT}{RT^2} \qquad (6.22)$$

A Equação (6.22) é chamada equação de Clausius–Clapeyron. Pode ser reescrita na forma

$$d\ln P_i^{sat} = -\frac{\Delta h_{vap,i}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (6.23)$$

Se considerarmos que a entalpia de vaporização é **independente da temperatura**, ou seja,

$$\Delta h_{vap,i} \neq \Delta h_{vap,i}(T) \qquad \text{(Suposição III)}$$

podemos calcular a integral definida da Equação (6.23) entre o estado 1 e o estado 2:

$$\ln\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} = -\frac{\Delta h_{vap,i}}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad (6.24)$$

ou escrever a integral indefinida da Equação (6.23):

$$\ln P_i^{sat} = \text{const} - \frac{\Delta h_{vap,i}}{RT} \qquad (6.25)$$

Na verdade, a Suposição III não é válida para grandes intervalos de temperatura. A entalpia de vaporização diminui quando a temperatura aumenta, de modo que as Equações (6.24) e (6.25) só podem ser usadas num intervalo limitado de temperatura. Surpreendentemente, o erro introduzido pela Suposição III é, em muitos casos, aproximadamente compensado pelos erros das Suposições I e II, o que faz com que o comportamento linear de $\ln P^{sat}$ *contra* T^{-1} seja observado num intervalo maior do que seria esperado.

Correlações da pressão de saturação são geralmente fornecidas em termos da equação de Antoine, que costuma ser usada para correlacionar pressões de vapor:

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{C+T} \qquad (6.26)$$

A, B e C são parâmetros empíricos que estão disponíveis para muitos fluidos. Valores para as constantes de Antoine podem ser encontrados no Apêndice A.1. A equação de Antoine é uma equação empírica, notavelmente semelhante à Equação (6.25). A equação de Antoine traz de volta um tema semelhante àquele discutido com as equações de estado (Capítulo 4). Quando a forma de uma equação empírica reflete a física básica envolvida no fenômeno que

ela está tentando descrever, ela tende a funcionar melhor. Por que você acha que a equação de Antoine funciona melhor do que a equação de Clausius–Clapeyron, na correlação de pressões de saturação? Existem, na literatura, várias correlações mais complexas para a P^{sat} como função de T. Todavia, não as abordaremos neste texto.

▶ EXEMPLO 6.2
Estimativa da Entalpia de Vaporização a Partir de Dados Experimentais

O trimetilgálio, $Ga(CH_3)_3$, pode ser usado como um gás de alimentação para o crescimento de filmes de GaAs. Calcule a entalpia de vaporização do $Ga(CH_3)_3$ a partir dos dados de pressão de saturação *contra* temperatura fornecidos na Tabela E6.2.[5]

SOLUÇÃO O exame da Equação (6.25) sugere que, se fizermos o gráfico do ln P^{sat} *contra* T^{-1}, o coeficiente angular será dado por $-(\Delta h_{vap,Gal(CH_3)_3}/R)$. Os dados da Tabela E6.2 estão representados desta forma no gráfico da Figura E6.2. Uma regressão linear por mínimos quadrados também é mostrada na Figura E6.2. O coeficiente de correlação, muito próximo da unidade, sugere que $\Delta h_{vap,\,Ga(CH_3)_3}$ pode ser considerado constante nesse intervalo de temperatura.

A partir do coeficiente angular da reta, temos

$$-\frac{\Delta h_{vap,Ga(CH_3)_3}}{R} = -4222{,}1\,[\mathrm{K}]$$

A resolução para a entalpia de vaporização fornece

$$\Delta h_{vap,Ga(CH_3)_3} = 35{,}1\,[\mathrm{kJ/mol}]$$

Para comparação, um valor medido por um calorímetro de combustão de bomba estática foi de 33,1 kJ/mol, o que corresponde a uma diferença de 6,0%. ◀

▶ EXEMPLO 6.3
Verificação da Regra da "Área Igual" Apresentada na Seção 4.3

Na discussão das equações de estado cúbicas (Seção 4.3), foi estabelecido que a região bifásica líquido–vapor podia ser construída a partir de uma isoterma subcrítica, gerada pela equação de estado. A pressão de saturação foi identificada como a linha que dividia a isoterma em áreas iguais, como mostra o gráfico na página seguinte. Verifique se este enunciado é consistente com os critérios para o equilíbrio desenvolvidos anteriormente.

SOLUÇÃO O critério de equilíbrio líquido–vapor, desenvolvido nesta seção, estabelece que o vapor saturado e o líquido saturado têm energias de Gibbs iguais, ou seja,

$$g_i^v = g_i^l$$

ou

$$g_i^v - g_i^l = 0 \qquad \text{(E6.3)}$$

Outro modo de escrever a Equação (E6.3) é considerar que a integral da diferencial da energia de Gibbs, desde o líquido saturado até o vapor saturado, tem que ser zero:

$$\int_{g_i^l}^{g_i^v} \mathrm{d}g = 0$$

TABELA E6.2 Dados de Pressão de Saturação para $Ga(CH_3)_3$

T[K]	P^{sat}[kPa]
250	2,04
260	3,3
270	7,15
280	12,37
290	20,45
300	32,48
310	49,75

[5](Via NIST) J. F. Sackman e L. H. Long, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1797 (1958).

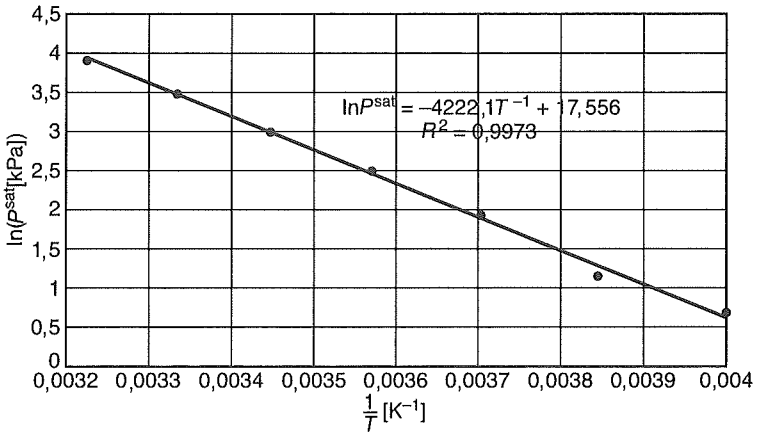


Figura E6.2 Gráfico dos dados da Tabela E6.2 e um ajuste linear através de mínimos quadrados.

Podemos aplicar a relação entre as propriedades fundamentais para dg, ou seja, a Equação (5.9):

$$\int_{\text{líq. sat.}}^{\text{vap. sat.}} [v_i \mathrm{d}P - s_i \cancelto{0}{\mathrm{d}T}] = 0$$

O segundo termo vai a zero, pois a integral está sendo avaliada ao longo de uma isoterma; conseqüentemente, $\mathrm{d}T = 0$. Usando a regra do produto, obtemos

$$\int_{\text{líq. sat.}}^{\text{vap. sat.}} v_i \mathrm{d}P = P^{\text{sat}} v_i \Big|_{v_i^l}^{v_i^v} - \int_{v_i^l}^{v_i^v} P \mathrm{d}v_i = 0$$

ou

$$P^{\text{sat}}\left(v_i^v - v_i^l\right) - \int_{v_i^l}^{v_i^v} P \mathrm{d}v_i = 0$$

A expressão resultante pode ser interpretada com o auxílio do gráfico da Figura E6.3. A área integrada de v_i^l até v_i^v no gráfico de *P contra v* é igual ao produto $P^{\text{sat}}\left(v_i^v - v_i^l\right)$; portanto, a pressão de saturação é a linha que divide a isoterma em áreas iguais, resultando em uma área líquida abaixo da linha de saturação que iguala a área líquida acima dela. ◀

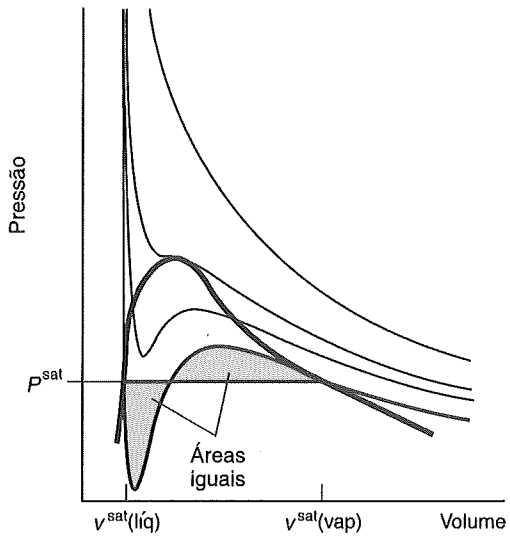


Figura E6.3 Isoterma subcrítica, dada por uma equação de estado cúbica, dividida em áreas iguais.

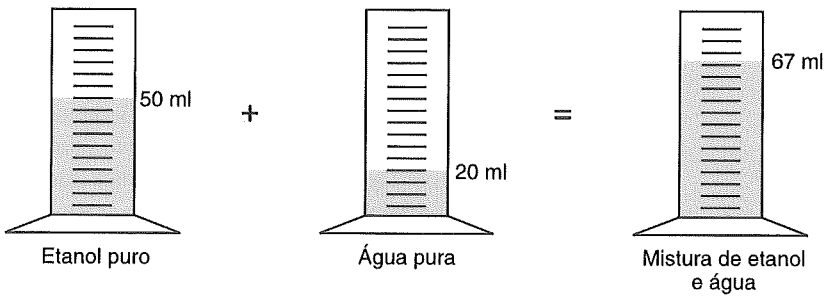


Figura 6.5 Misturando etanol e água.

▶ 6.3 TERMODINÂMICA DE MISTURAS

Introdução

Nesta seção, será desenvolvido o tratamento formal das propriedades termodinâmicas das espécies presentes em misturas. Do ponto de vista das possíveis combinações de interações intermoleculares, misturas são inerentemente mais complexas do que substâncias puras. Para uma substância pura i, todas as interações intermoleculares são idênticas. As propriedades termodinâmicas resultantes — como V_i, U_i, S_i, H_i e G_i — são uma manifestação dessas interações. Como uma mistura contém mais de um componente, suas propriedades são determinadas somente em parte por uma média de cada uma das interações entre as espécies puras (i-i). Agora, temos que levar em conta, também, o modo como cada um dos componentes da mistura interage com os demais componentes, ou seja, as interações entre espécies distintas (i-j). Assim, as propriedades de uma mistura dependem da natureza e da quantidade de cada um dos componentes que formam a mistura. Os valores das propriedades da mistura não serão afetados somente pelo comportamento dos componentes presentes, mas também pelo modo como eles interagem entre si.

Considere, por exemplo, a experiência descrita na Figura 6.5. Se misturarmos 50 ml de etanol com 20 ml de água, a 25°C, e medirmos o volume da solução resultante, tão cuidadosamente quanto possível, o valor obtido será 67 ml! (Tente fazer isto você mesmo.) Para onde foram os outros 3 ml? A solução "encolheu" porque o agrupamento entre o etanol e a água é mais eficaz do que o das substâncias puras. Isto se deve à natureza da ligação hidrogênio envolvida na estrutura do líquido. A massa total, porém, é a mesma, uma vez que a massa é uma grandeza aditiva; no entanto, o volume da mistura é diferente da soma dos volumes das substâncias puras. A diferença na mistura é devida à natureza das interações etanol–água e ao fato de elas serem diferentes das interações entre as substâncias puras, ou seja, água–água ou etanol–etanol. Este exemplo mostra que, no tratamento de misturas multicomponentes, é importante levar em conta que as espécies em solução podem exibir um comportamento muito diferente do que quando elas estão puras, dependendo da natureza química dos seus vizinhos na solução. Esse comportamento afetará todas as propriedades termodinâmicas da solução.

Quando uma substância se torna parte de uma mistura, ela perde a sua identidade; ela ainda contribui para as propriedades da mistura, pois as propriedades totais da solução (da mistura) dependem da quantidade de cada um dos componentes presentes e das suas respectivas interações. Pretende-se desenvolver um meio de contabilizar a contribuição de cada um dos componentes para uma propriedade da solução (V, H, U, S, G,...). Isto é feito através de um formalismo novo: *a propriedade parcial molar*.

Propriedades Parciais Molares

O postulado de estado diz que, se especificarmos duas propriedades intensivas para qualquer substância **pura**, fixamos o estado de um sistema com uma única fase. Para propriedades extensivas, temos que especificar adicionalmente o número total de moles.[6] No Capítulo

[6]Ou uma grandeza análoga que especifique o tamanho do sistema.

5, aprendemos como descrever matematicamente qualquer propriedade termodinâmica intensiva em termos das derivadas parciais de duas propriedades intensivas independentes. Uma vez que, no momento, estamos interessados no equilíbrio térmico e no equilíbrio mecânico, faz sentido escolher T e P como as propriedades intensivas independentes. Desejamos estender esse formalismo para **misturas** com composição variável. Além de especificar duas propriedades independentes, também temos que considerar o número de moles de cada um dos componentes na mistura.

Agora, desejamos especificar a propriedade termodinâmica extensiva da mistura *inteira*, K, onde o símbolo K representa qualquer propriedade termodinâmica extensiva possível, ou seja, $K = V, H, U, S, G$ e assim por diante. Essencialmente, usando K evitam-se derivações repetitivas e o problema é tratado de forma geral. Dividindo-se K pelo número total de moles no sistema, obtém-se a propriedade intensiva $k = v, h, u, s, g$, e assim por diante. Diz-se que K (ou k) é a *propriedade total da solução*.

Matematicamente, podemos escrever a propriedade extensiva total da solução K em termos de T, P e do número de moles de m componentes diferentes:

$$K = K(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots, n_m) \tag{6.27}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} V = V(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots, n_m) \\ H = H(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots, n_m) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Observe que a Equação (6.27) é uma extensão e generalização da Equação (1.18) para sistemas com m componentes. É preciso conhecer $m + 2$ grandezas independentes para especificar completamente K. Na Equação (6.27) escolhemos, especificamente, a temperatura, a pressão e o número de moles de cada um dos m componentes do sistema. Uma vez que essas propriedades mensuráveis são especificadas, o estado do sistema está definido e todas as propriedades extensivas, K, assumem valores específicos.

A diferencial de K pode ser escrita, então, como a soma das derivadas parciais de cada uma dessas variáveis independentes, como é feito a seguir:

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial K}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \tag{6.28}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \\ dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

A notação $n_{j\neq i}$ é utilizada para enfatizar que estamos mantendo constante o número de moles de todas os $(m - 1)$ componentes, exceto o da espécie i, quando fazemos a derivada parcial em relação a n_i. É conveniente definir uma nova função termodinâmica, a **propriedade parcial molar**, $\overline{K}_i$:

$$\overline{K}_i \equiv \left(\frac{\partial K}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{6.29}$$

sempre em termos de n_i nunca x_i

sempre mantenha as propriedades intensivas P e T constantes

o número de moles de todos os outros componentes é mantido constante, exceto o da espécie i

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \overline{V}_i = \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \\ \overline{H}_i = \left(\dfrac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Uma propriedade parcial molar *sempre* é definida a temperatura e pressão constantes, dois dos critérios para o equilíbrio de fases. Propriedades parciais molares também são definidas em relação ao número de moles. O número de moles de todos os outros j componentes na mistura é mantido constante; somente o número de moles da espécie i é que varia. Um engano comum ao se trabalhar com propriedades parciais molares é substituir inadvertidamente os números de moles pelas frações molares. Porém, temos que perceber que a Equação (6.29) não pode ser convertida diretamente na fração molar, ou seja,

$$\overline{K}_i \neq \frac{1}{n_T}\left(\frac{\partial K}{\partial x_i}\right)_{T,P,x_{j\neq i}} \tag{6.30}$$

Ao variar o número de moles da espécie i, variamos também as frações molares de todos os outros componentes na mistura, pois a soma das frações molares tem que ser igual a 1.

Substituindo a Equação (6.29) na Equação (6.28), a diferencial total da variável K torna-se:

$$\mathrm{d}K = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{P,n_i}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)_{T,n_i}\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{m}\overline{K}_i\mathrm{d}n_i \tag{6.31}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \mathrm{d}V = \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i}\mathrm{d}T + \left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i}\mathrm{d}P + \sum\limits_{i=1}^{m}\overline{V}_i\mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}H = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i}\mathrm{d}T + \left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i}\mathrm{d}P + \sum\limits_{i=1}^{m}\overline{H}_i\mathrm{d}n_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

A temperatura e pressão constantes, a Equação (6.31) se reduz a

$$\mathrm{d}K = \sum \overline{K}_i\mathrm{d}n_i \tag{6.32}$$

Se, além de manter T e P constantes, mantivermos também a composição da mistura constante (ou seja, a fração molar de todos os m componentes), então as propriedades parciais molares são constantes. Neste caso, podemos integrar a Equação (6.32) para obter:

$$K = \sum \overline{K}_i n_i + C \tag{6.33}$$

sendo C uma constante de integração. Para determinar C, podemos usar um argumento físico ou um argumento matemático, que envolve o teorema de Euler sobre funções homogêneas. O argumento físico é visto a seguir; o argumento matemático é apresentado no Exemplo 6.4.

A propriedade intensiva, k, depende somente da temperatura, da pressão e da composição dos m componentes presentes. Assim, k só depende das quantidades relativas de cada um dos componentes no sistema. Por outro lado, a propriedade *extensiva* K é linearmente dependente da quantidade total de componentes presentes. Consideremos, por exemplo, o volume, uma propriedade que pode ser expressa tanto na forma intensiva, $k = v$, quanto na forma extensiva, $K = V$. Se o número de moles de todos os componentes do sistema for duplicado, a T e P constantes (ou seja, $n_1 \rightarrow 2n_1$, $n_2 \rightarrow 2n_2$,..., $n_m \rightarrow 2n_m$), o volume molar, v, permanecerá o mesmo. Entretanto, a propriedade extensiva, V, duplicará. Assim também, se o número de moles de todos os m componentes for diminuído à metade, v permanece o mesmo, mas V diminuirá à metade. O número de moles dos componentes pode ser dividido

à metade um número arbitrário de vezes e v permanecerá inalterado. Entretanto, no limite de um número infinitesimal de moles, a propriedade extensiva, V, tenderá a 0. Em geral, a propriedade extensiva K tem que tender a zero quando $\sum n_i$ tende a zero; assim, a constante de integração da Equação (6.33) torna-se 0 e temos

$$K = \sum n_i \overline{K}_i \tag{6.34}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} V = \sum n_i \overline{V}_i \\ H = \sum n_i \overline{H}_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

ou, dividindo pelo número total de moles,

$$k = \frac{K}{n_{\text{total}}} = \sum x_i \overline{K}_i \tag{6.35}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} v = \sum x_i \overline{V}_i \\ h = \sum x_i \overline{H}_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

sendo k a propriedade intensiva correspondente a K e x_i a fração molar do componente i. Ambas as Equações (6.34) e (6.35) são consistentes com o argumento físico anterior.

A Equação (6.34) indica que a propriedade extensiva total da solução, K, é igual à soma das propriedades parciais molares dos componentes constituintes, cada qual multiplicada pelo número de moles do componente na solução. De modo análogo, a Equação (6.35) mostra que a propriedade intensiva da solução, k, é simplesmente a média ponderada das propriedades parciais molares de cada um dos componentes presentes. A propriedade parcial molar, $\overline{K}_i$, pode ser vista, então, como *a contribuição do componente i para a propriedade total da solução, K*. Podemos estender esse conceito para interpretar uma propriedade parcial molar como representando o valor da propriedade intensiva de uma substância individual, quando em solução. Por sua vez, a propriedade da substância pura, k_i, indica como uma substância individual atua quando está sozinha. A diferença $\overline{K}_i - k_i$ compara como a substância se comporta na mistura em relação a como ela se comporta sozinha. Se esse número for zero, a substância se comporta na mistura de forma idêntica a como ela se comporta como substância pura. Ao contrário, se esse número for grande, as interações da substância na mistura são muito diferentes de quando ela está sozinha.

A Figura 6.6 corresponde a uma representação esquemática de um processo para se medir o volume parcial molar da água (a), na mistura que é mostrada à direita na Figura 6.5. Para se determinar o volume parcial molar da água na composição bem definida de n_a (moles de água) e n_e (moles de etanol), a uma temperatura T e pressão P, mede-se a variação de volume, ΔV, que resulta da adição de Δn_a moles de água, mantendo-se o número de moles de etanol, a temperatura e pressão constantes. O volume parcial molar é dado, então, pela variação do volume dividida pela variação do número de moles de água. Para a composição na Figura 6.5, obtemos $\overline{V}_a = 16{,}9$ [ml/mol], que é menor que o volume molar da substância pura (da água), $v_a = 18$ [ml/mol]. Assim, a contribuição da água para o volume dessa mistura é menor que sua contribuição para o volume quando ela existe como substância pura. Este resultado indica que a inclusão das interações água–etanol conduz a um agrupamento mais denso do que exclusivamente as interações água–água. Ao modificarmos a composição da mistura, variamos as quantidades relativas das interações água–etanol e água–água, de modo que o valor do volume parcial molar irá variar. Embora a Figura 6.6 ilustre especificamente o volume parcial molar, representações semelhantes podem ser esboçadas para qualquer propriedade parcial molar.

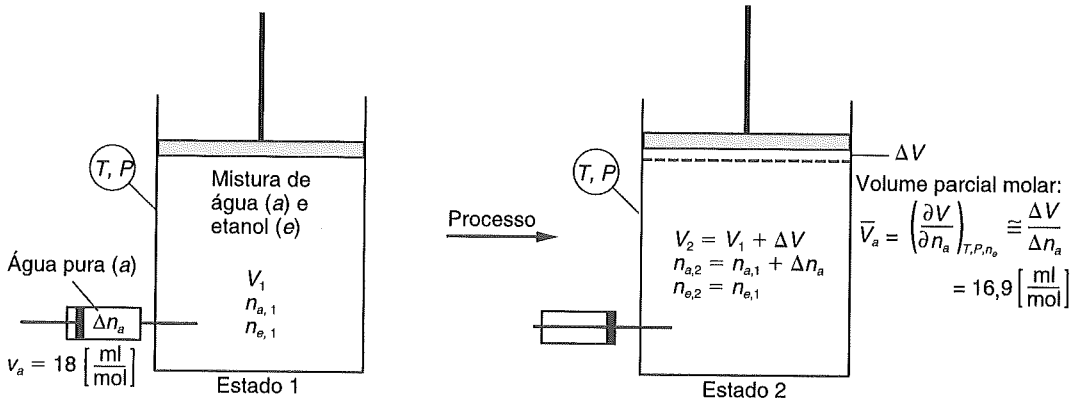


Figura 6.6 Esquema da determinação experimental do volume parcial molar da água em uma determinada mistura de etanol (e) e água (a).

▶ EXEMPLO 6.4
Integração da Equação 6.32

Demonstre matematicamente que a integração da Equação (6.32) resulta na Equação (6.35) ou na Equação (6.34) (**a**) partindo-se da Equação (6.31); (**b**) com base na aplicação do teorema de Euler à Equação (6.27).

SOLUÇÃO (**a**) Partimos da Equação (6.31):

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{m} \overline{K}_i dn_i \qquad \text{(E6.4A)}$$

Reconhecendo que $K = n_T k$ e $n_i = n_T x_i$, podemos reescrever a Equação (E6.4A) como

$$n_T dk + k dn_T = n_T \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + n_T \left(\frac{\partial k}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{m} \overline{K}_i x_i dn_T + \sum_{i=1}^{m} \overline{K}_i n_T dx_i \qquad \text{(E6.4B)}$$

Agrupando os termos na Equação (E6.4B) com n_T e dn_T, obtemos

$$\left[dk - \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT - \left(\frac{\partial k}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP - \sum_{i=1}^{m} \overline{K}_i dx_i\right] n_T + \left[k - \sum_{i=1}^{m} \overline{K}_i x_i\right] dn_T = 0 \qquad \text{(E6.4C)}$$

Podemos, agora, usar um argumento semelhante ao argumento físico usado anteriormente. O tamanho total do sistema não deve influir no modo como o sistema é afetado pelas variações de composição; assim, n_T e dn_T são independentes um do outro. Para que a Equação (E6.4C) seja satisfeita, em geral cada uma das expressões dentro das chaves tem que ser zero. Conseqüentemente,

$$k = \sum_{i=1}^{m} \overline{K}_i x_i \qquad \text{(E6.4D)}$$

e

$$dk = \left(\frac{\partial k}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial k}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{m} \overline{K} dx_i \qquad \text{(E6.4E)}$$

A Equação (E6.4D) é idêntica à Equação (6.35).

(**b**) Começamos multiplicando o número de moles em um sistema por uma quantidade arbitrária α. A uma determinada T e P, a propriedade extensiva K também deve ser multiplicada por essa quantidade:

$$\alpha K = K(T, P, \alpha n_1, \alpha n_2, \ldots, \alpha n_i, \ldots, \alpha n_m) \qquad \text{(E6.4F)}$$

O teorema de Euler descreve a Equação (E6.4F) dizendo que a grandeza termodinâmica extensiva K é uma função homogênea de **primeira ordem** de n_i. Derivando a Equação (E6.4F) em relação a α, obtemos

$$\left[\frac{\partial(\alpha K)}{\partial \alpha}\right]_{T,P} = K = n_1 \left[\frac{\partial K}{\partial(\alpha n_1)}\right]_{T,P,n_i} + n_2 \left[\frac{\partial K}{\partial(\alpha n_2)}\right]_{T,P,n_i} + \cdots$$

$$+ n_i \left[\frac{\partial K}{\partial(\alpha n_i)}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} + \cdots + n_m \left[\frac{\partial K}{\partial(\alpha n_m)}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \text{(E6.4G)}$$

na qual se utilizou a regra da cadeia para obter a expressão do lado direito da Equação (E6.4G). A Equação (E6.4G) tem que ser válida para qualquer α; assim, para $\alpha = 1$ obtemos

$$K = \sum n_i \left[\frac{\partial K}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = \sum n_i \overline{K}_i$$

que é idêntica à Equação (6.34). ◀

A Equação de Gibbs–Duhem

A equação de Gibbs–Duhem estabelece uma relação muito útil entre as propriedades parciais molares dos diferentes componentes presentes em uma mistura. Resulta da manipulação matemática das relações entre propriedades. O enfoque é semelhante àquele usado no Capítulo 5 para desenvolver as relações entre propriedades. O motivo de a equação de Gibbs–Duhem ser tão útil é que ela estabelece vínculos entre as propriedades parciais molares dos diferentes componentes presentes em uma mistura. Por exemplo, em uma mistura binária, se conhecemos os valores de uma propriedade parcial molar de um dos componentes, podemos simplesmente aplicar a equação de Gibbs–Duhem para calcular valores da propriedade parcial molar do outro componente. A formulação da equação de Gibbs–Duhem é vista a seguir.

Partimos da Equação (6.34), que define uma propriedade extensiva total de um sistema multicomponente:

$$K = \sum n_i \overline{K}_i \tag{6.34}$$

Diferenciamos a Equação (6.34), mantendo T e P constantes:

$$dK_{PT} = \sum \left[n_i d\overline{K}_i + \overline{K}_i dn_i \right] \tag{6.36}$$

onde o subscrito "PT" indica que essas propriedades são mantidas constantes. Mas, a partir da Equação (6.32), sabemos que

$$dK_{PT} = \sum \overline{K}_i dn_i \tag{6.32}$$

Para ambas as Equações (6.36) e (6.32) serem verdadeiras, em geral:

$$0 = \sum n_i d\overline{K}_i \qquad T \text{ e } P \text{ const.} \tag{6.37}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} 0 = \sum n_i d\overline{V}_i \\ 0 = \sum n_i d\overline{H}_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

A Equação (6.37) é a equação de Gibbs–Duhem. A facilidade com que ela foi deduzida não deve obscurecer sua importância.

Para verificar a utilidade da equação de Gibbs–Duhem, consideremos a situação em que desejamos encontrar o volume parcial molar do componente b em uma solução binária, tendo conhecimento da dependência do volume parcial molar do componente a, $\overline{V}_a$, em função da composição. Se aplicarmos a Equação (6.37) à propriedade volume, obteremos

$$0 = \sum n_i d\overline{V}_i \qquad T \text{ e } P \text{ const.} \tag{6.38}$$

Para um sistema binário, podemos derivar a Equação (6.38) em relação a x_a para obter

$$0 = n_a \frac{d\overline{V}_a}{dx_a} + n_b \frac{d\overline{V}_b}{dx_a} \tag{6.39}$$

Se dividirmos a Equação (6.39) por n_T, rearranjarmos e integrarmos:

$$\overline{V}_b = -\int \frac{x_a}{1 - x_a} \left(\frac{d\overline{V}_a}{dx_a} \right) dx_a \tag{6.40}$$

Assim, se dispomos de uma expressão (ou um gráfico) para o volume parcial molar do componente a em contraposição à fração molar, podemos aplicar a Equação (6.40) para obter a expressão correspondente para o componente b. As expressões para propriedades parciais molares não são independentes. Na verdade, estão ligadas pela equação de Gibbs–Duhem. As propriedades parciais molares são governadas pela forma como uma substância se comporta na mistura. De um ponto de vista molecular, espera-se que as propriedades parciais molares de a e b estejam relacionadas, pois é a mesma interação entre a e b que determina a diferença entre o modo como cada uma delas se comporta na mistura, comparado ao modo como se comportam quando a substância está pura.

Resumo dos Diferentes Tipos de Propriedades Termodinâmicas

Existem muitos tipos de propriedades para serem acompanhadas nas misturas. Nesta seção, fazemos uma revisão de nossa nomenclatura e vemos como avaliar os diferentes tipos de propriedades. Discutiremos as propriedades totais da solução, as propriedades das substâncias puras e as propriedades parciais molares.

Propriedades Totais da Solução

As propriedades totais da solução são as propriedades da mistura do ponto de vista global. Elas são escritas como

$$\text{extensiva} \qquad K : V, G, U, H, S, \ldots$$

$$\text{intensiva} \qquad k = K/n_{\text{total}} = v, g, u, h, s, \ldots$$

Qual é o V para a experiência na Figura 6.5?

Propriedades das Substâncias Puras

As propriedades das substâncias puras são as propriedades de qualquer um dos componentes da mistura quando existe **puro à temperatura, pressão e fase da mistura**. Representamos uma substância pura com um subscrito "i". Em geral, para a substância i, temos

$$\text{extensiva} \qquad K_i : V_i, G_i, U_i, H_i, S_i, \ldots$$

$$\text{intensiva} \qquad k_i = \frac{K_i}{n_i} = v_i, g_i, u_i, h_i, s_i, \ldots$$

Qual é o $V_{\text{água}}$ para a experiência na Figura 6.5?

Propriedades Parciais Molares

As propriedades parciais molares podem ser vistas como a contribuição específica da substância i para a propriedade total da solução, conforme discutimos na seção anterior. São escritas assim:

$$\overline{K}_i : \overline{V}_i, \overline{G}_i, \overline{U}_i, \overline{H}_i, \overline{S}_i, \ldots$$

O exame das Equações (6.34) e (6.35) mostra que essas propriedades têm que ser intensivas e, em geral,

$$\overline{K}_i \neq k_i$$

Podemos imaginar dois casos limites. Primeiro, considere o caso em que a fração molar do componente i tende para 1. Nesse caso, qualquer molécula de i vai interagir somente com outras moléculas de i. Conseqüentemente, as propriedades da solução se aproximam daquelas da substância pura e

$$\overline{K}_i = k_i \qquad \lim x_i \longrightarrow 1 \tag{6.41}$$

Em segundo lugar, podemos imaginar o caso em que o componente i se torna cada vez mais diluído. Nesse caso, uma molécula do componente i não vai interagir com nenhuma molécula semelhante, ou seja, com uma molécula de i; na verdade, ela só vai interagir com espécies diferentes. Chamamos este caso de *diluição infinita* e escrevemos a propriedade parcial molar como:

$$\overline{K}_i = \overline{K}_i^{\infty} \qquad \lim x_i \longrightarrow 0 \tag{6.42}$$

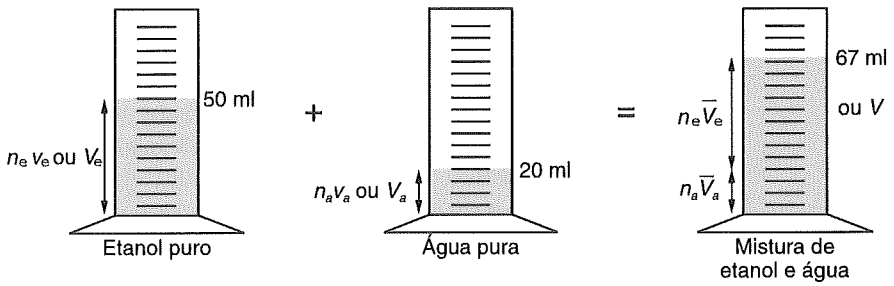


Figura E6.5 Nomenclatura dos diferentes tipos de volume na mistura de etanol (e) e água (a).

▶ EXEMPLO 6.5
Tipos de Propriedades Termodinâmicas na Figura 6.5

Identifique os volumes descritos na Figura 6.5 de acordo com os diferentes tipos de propriedades termodinâmicas descritos nesta seção.

SOLUÇÃO A experiência descrita na Figura 6.5 é apresentada agora na Figura E6.5 identificando-se os diferentes tipos de propriedades definidas anteriormente. As propriedades identificadas incluem o volume molar (v_e, v_a) e o volume extensivo de cada uma das substâncias puras (V_e, V_a), assim como os volumes parciais molares ($\overline{V}e$, $\overline{V}_a$), e o volume total da solução (V). ◀

Propriedades de Mistura

Uma propriedade de mistura, ΔK_{mis}, descreve quanto uma determinada propriedade varia como resultado do processo de mistura. Essa propriedade é definida como a diferença entre a propriedade total da solução e a soma das propriedades das substâncias puras que constituem a mistura, calculadas de forma proporcional às quantidades de cada substância presente na mistura. Matematicamente, a propriedade da mistura é determinada por:

$$\Delta K_{\text{mis}} = K - \sum n_i k_i \tag{6.43}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \Delta V_{\text{mis}} = V - \sum n_i v_i \\ \Delta H_{\text{mis}} = H - \sum n_i h_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

onde as propriedades das substâncias puras, k_i, são definidas à temperatura e pressão da mistura. Qual é ΔV_{mis} para a experiência na Figura 6.5? Substituindo a Equação (6.34) na Equação (6.43), temos

$$\Delta K_{\text{mis}} = \sum n_i \overline{K}_i - \sum n_i k_i = \sum n_i (\overline{K}_i - k_i) \tag{6.44}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \Delta V_{\text{mis}} = \sum n_i (\overline{V}_i - v_i) \\ \Delta H_{\text{mis}} = \sum n_i (\overline{H}_i - h_i) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

A Equação (6.44) mostra que a propriedade de mistura é determinada pela soma proporcional da diferença entre a propriedade parcial molar e a propriedade da substância pura, para cada um dos componentes da mistura. Esse resultado não surpreende, uma vez que interpretamos uma propriedade parcial molar de uma determinada substância como a contribuição dessa substância para a mistura, enquanto a propriedade da substância pura é indicativa de como a substância se comporta sozinha. No caso especial em que todas as propriedades parciais molares se igualam às propriedades das substâncias puras — ou seja, $\overline{K}_i = k_i$ — a propriedade de mistura é zero.

Analogamente, para propriedades intensivas obtemos

$$\Delta k_{\text{mis}} = k - \sum x_i k_i \tag{6.45}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \Delta v_{\text{mis}} = v - \sum x_i v_i \\ \Delta h_{\text{mis}} = h - \sum x_i h_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

e

$$\Delta k_{\text{mis}} = \sum x_i (\overline{K}_i - k_i) \tag{6.46}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \Delta v_{\text{mis}} = \sum x_i (\overline{V}_i - v_i) \\ \Delta h_{\text{mis}} = \sum x_i (\overline{H}_i - h_i) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Podemos interpretar a propriedade de mistura considerando um processo hipotético em que as substâncias puras sofrem um processo de misturação isotérmico e isobárico. Em nível molecular, a propriedade de mistura reflete como as interações entre as moléculas de substâncias distintas na mistura se comparam às interações entre as moléculas idênticas de substâncias puras. Por exemplo, o volume de mistura resulta das diferenças na forma de agrupamento das moléculas em uma mistura em comparação com o agrupamento dessas moléculas quando as substâncias estão puras. Um Δv_{mis} negativo resulta quando as interações entre as moléculas de espécies diferentes "puxam" as moléculas da mistura mais para perto umas das outras, enquanto um Δv_{mis} positivo resulta quando as interações entre as moléculas de espécies diferentes "empurram" as moléculas mais para longe umas das outras, quando elas estiverem misturadas. Um volume de mistura negativo indica que as interações entre moléculas diferentes são mais atrativas (ou menos repulsivas) que as interações entre as moléculas iguais, que elas substituem quando se forma a mistura, enquanto a variação de volume positivo resulta quando as interações entre moléculas diferentes não forem tão atrativas. Se as espécies se comportam na mistura identicamente ao comportamento como substâncias puras, Δv_{mis} é zero. Na mistura etanol–água descrita nas Figuras 6.6 e E6.5 vemos um Δv_{mis} negativo, uma vez que as duas espécies podem se agrupar mais próximas entre si na mistura do que quando estão sozinhas.

De modo semelhante, podemos interpretar a entalpia de mistura em termos desse processo de misturação hipotético a T e P constantes. Novamente, vamos utilizar a idéia de que a entalpia, a pressão constante, é a propriedade termodinâmica apropriada para caracterizar as interações em termos de energia.[7] Assim, Δh_{mis} quantifica a diferença entre as interações, em termos de energia, das espécies da mistura em relação àquelas das substâncias puras. Em geral, a entalpia de mistura é negativa quando as espécies da mistura forem mais estáveis do que quando estiverem puras. Ao contrário, entalpias de mistura positivas resultam quando as espécies são menos estáveis na solução do que como substâncias puras. Quando as interações, em termos de energia, da mistura forem idênticas àquelas das substâncias puras, Δh_{mis} é zero.

Por exemplo, considere uma mistura líquida de água (H_2O) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido sulfúrico se dissociará na água, formando íons hidrogênio positivamente carregados e íons sulfato com uma carga negativa ou com dupla carga negativa. A Figura 6.7 compara esquematicamente as interações, em termos de energia, da água como substância pura e da

[7] A Seção 2.6 relaciona a entalpia com a variação de energia em um sistema fechado a P constante.

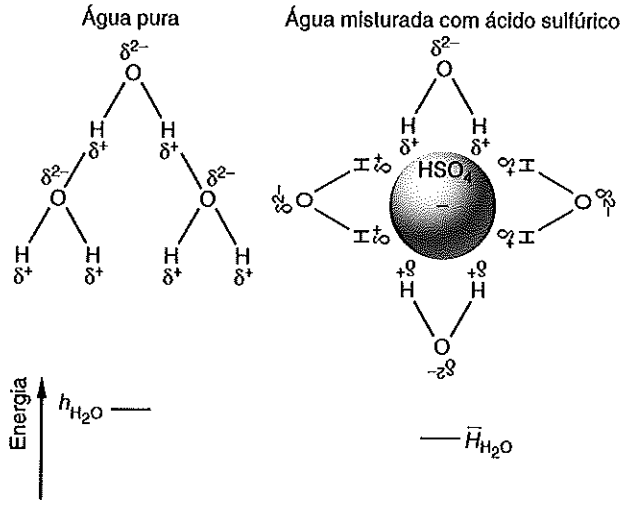


Figura 6.7 Interações em termos de energia das moléculas de água como substância pura e interagindo com o HSO_4^- em uma mistura de água–ácido sulfúrico.

água na mistura. A parte superior à esquerda na figura mostra as ligações hidrogênio entre as moléculas de água pura na T e P da mistura. A energia característica dessa interação é dada pela entalpia da substância pura líquida, h_{H_2O}, que é representada à esquerda do diagrama de níveis localizado na parte inferior da figura. Na parte superior direita da figura, são mostradas as moléculas de água orientadas ao redor de um íon bissulfato negativamente carregado, na mistura. A entalpia característica da água na mistura é dada por sua entalpia parcial molar, $\bar{H}_{H_2O}$. As interações eletrostáticas formadas são mais estáveis em termos de energia que as ligações hidrogênio, mostradas para a água pura à esquerda na figura. Assim, o diagrama de níveis de energia na parte inferior da figura mostra $\bar{H}_{H_2O}$ em um valor menor (mais estável) do que para a substância pura. Argumentos semelhantes podem ser apresentados quanto à diminuição da entalpia do ácido sulfúrico quando se dissocia ao formar a mistura.[8] A verificação da Equação (6.46) mostra que, como $\bar{H}_{H_2O} < h_{H_2O}$ e $\bar{H}_{H_2SO_4} < h_{H_2SO_4}$, então $\Delta h_{mis} < 0$. Na verdade, o aspecto energético dessa mistura binária foi bem estudado e o processo de misturação é altamente exotérmico. Por exemplo, a 21°C, a entalpia de mistura do ácido sulfúrico e água pode ser calculada pela seguinte equação:[9]

$$\Delta h_{mis} = -74{,}40\, x_{H_2O_4}\, x_{H_2O}\left(1 - 0{,}561 x_{H_2SO_4}\right) \text{[kJ/mol]} \qquad (6.47)$$

A Figura 6.8 mostra a entalpia e o volume de mistura para a água e o metanol a 0°, 19,7° e 42,4°C. A entalpia de mistura é negativa, o que indica que as espécies da mistura são, em termos de energia, mais estáveis do que quando estão puras. Igualmente, o volume de mistura associado com essas substâncias é negativo, indicando que as espécies na mistura se agrupam de forma mais firme.[10] Novamente, podemos entender o comportamento de mistura nesse sistema em termos das interações intermoleculares. A interação mais forte em termos de energia é a ligação hidrogênio; porém, essas substâncias também apresentam forças de van der Waals. Água e metanol podem formar ligações hidrogênio como substâncias puras bem como na mistura. Aparentemente, esta rede de ligações hidrogênio pode agrupar as moléculas mais eficazmente quando ambas as substâncias estão presentes em uma mistura, em comparação com quando estão separadas como substâncias puras. Como as moléculas estão mais próximas, as interações de van der Waals são mais fortes e a energia é menor. A ordem de grandeza desse efeito é 10^2 [J/mol], muito menor que os efeitos de mistura de um sistema água–ácido sulfúrico, que surgem devido à presença das cargas dos íons em solução. A entalpia de mistura diminui com o aumento da temperatura. Porém, a dependência de

[8] A entalpia de mistura também inclui a energia de ionização.
[9] A equação ajusta os dados apresentados por W. D. Ross, *Chem. Eng. Progr.*, 43, 314(1952).
[10] No caso do volume de mistura, as três curvas se sobrepõem.

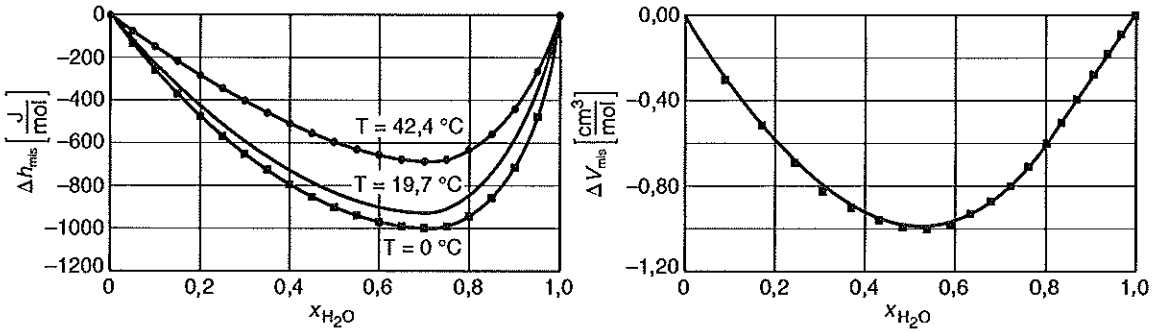


Figura 6.8 Entalpia e volume de mistura para uma mistura binária de água e metanol a 0°, 19,7° e 42°C.

Δh_{mis} com a fração molar é semelhante para as três temperaturas. Ao contrário, o volume de mistura é praticamente idêntico para todas as três temperaturas.

A Figura 6.9 mostra a entalpia de mistura para o cicloexano (C_6H_{12}) e tolueno a 18°C. Neste caso, a entalpia de mistura é positiva. Sua ordem de grandeza é 10^2 [J/mol], que é comparável à da mistura metanol–água. A interação, em termos de energia, dominante nesse sistema apolar é a dispersão. A grandeza das interações de dispersão entre moléculas diferentes é em geral bem aproximada pela média geométrica das interações entre as moléculas iguais correspondentes. Com base nessa consideração, a mistura será sempre menos estável do que a média ponderada das substâncias puras;[11] assim, misturas apolares geralmente exibem entalpias de mistura positivas.

A Figura 6.10 mostra a entalpia de mistura do clorofórmio e metanol a 25°C. Esta figura mostra o comportamento incomum em que a entalpia de mistura muda de sinal com a variação da fração molar de clorofórmio. Em pequenas frações molares de clorofórmio, a entalpia de mistura é negativa, enquanto que em altas frações molares ela é positiva. Este comportamento pode ser entendido em termos da sobreposição de dois efeitos distintos. Em toda a faixa de composição, existe comportamento semelhante àquele descrito para o sistema cicloexano–tolueno, no qual a média das interações entre moléculas iguais é mais favorável que a das interações entre moléculas diferentes. Esse efeito contribui para um valor positivo de Δh_{mis}. Entretanto, a natureza direcional e específica das ligações hidrogênio envolvidas também tem importância nas características em termos de energia desse sistema. O metanol tem um O eletronegativo, com dois conjuntos de pares de elétrons isolados, bem como um átomo de H para contribuir para a ligação hidrogênio, enquanto o CCl_3H contribui somente

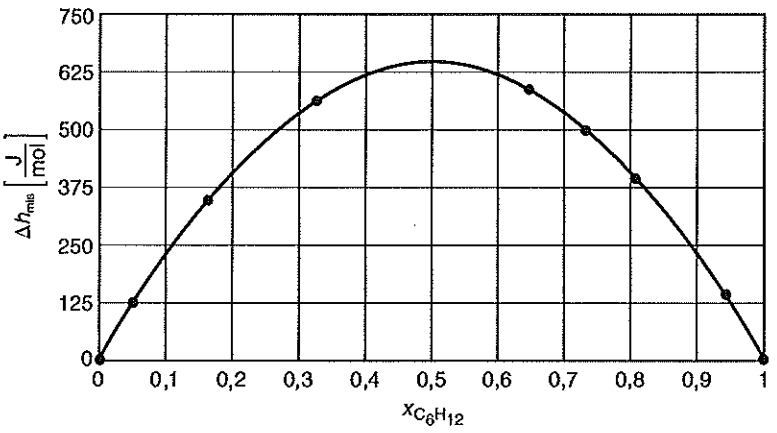


Figura 6.9 Entalpia de mistura de uma mistura binária de cicloexano (C_6H_{12}) e tolueno a 18°C.

[11]Esta questão será discutida em mais detalhes no Capítulo 7. Veja o Exemplo 7.9.

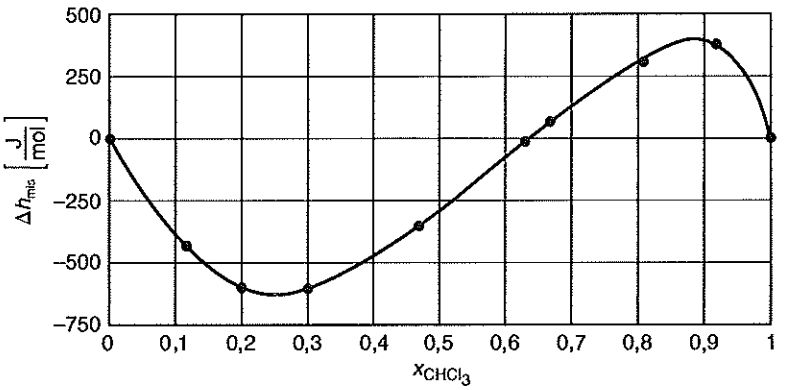


Figura 6.10 Entalpia de mistura de uma mistura binária de clorofórmio ($CHCl_3$) e metanol a 25°C.

com um átomo de H. Assim, na fração molar de aproximadamente um terço de CCl_3H, o número de hidrogênios e o número de pares isolados nos oxigênios se igualam e o sistema pode formar o máximo possível de ligações hidrogênio e, portanto, tendo o máximo de estabilidade. Esta composição representa o mínimo da entalpia de mistura na Figura 6.10.

As interações, em termos de energia, características do processo de mistura são dadas freqüentemente como a entalpia de solução, $\Delta\tilde{h}_s$, em vez da entalpia de mistura. A entalpia de solução corresponde à variação de entalpia quando 1 mol do soluto puro é misturado com n moles do solvente puro. Ela é definida por mol do soluto, ao contrário da entalpia de mistura, que é escrita por número de moles total da solução. O valor de $\Delta\tilde{h}_s$ pode ser determinado calorimetricamente. Como $\Delta\tilde{h}_s$ é conveniente de se medir em laboratório, os valores tabelados estão em geral nessa forma. A Tabela 6.1 apresenta $\Delta\tilde{h}_s$ para vários solutos em água a 25°C. O Exemplo 6.7 ilustra como calcular os valores para a entalpia de mistura quando os dados de entalpia de solução são disponíveis. A entalpia de solução também é comumente utilizada quando o soluto existe em fase sólida ou em fase gasosa como substância pura. Neste caso, a variação de entalpia associada à mudança de fase é também considerada em $\Delta\tilde{h}_s$. Por exemplo, sólidos em que existem ligações iônicas — sais como NaCl — mostram entalpias de solução positivas. Neste caso, os íons no sólido, formado pela substância pura, estão próximos. Quando eles se dissolvem na mistura, a energia aumenta quando os íons se afastam uns dos outros. Você consegue pensar em uma aplicação prática para um sistema com uma grande entalpia de solução positiva? Por outro lado, os gases tendem a ter entalpias de solução negativas, pois as moléculas estão mais próximas dos seus vizinhos na mistura e sofrem uma atração mais forte.

As seis primeiras substâncias listadas na Tabela 6.1 são ácidos. As suas entalpias de solução diferem apreciavelmente, correspondendo aos diferentes graus de dissociação. Quanto mais forte o ácido, maior a extensão em que ele se dissocia em espécies iônicas e maior a interação eletrostática resultante. Por exemplo, o ácido acético, $C_2H_4O_2$, é um ácido fraco e tem uma entalpia de solução positiva para altas concentrações. Por outro lado, $\Delta\tilde{h}_s$ para o ácido sulfúrico é sempre grande e negativa devido às interações, em termos de energia, discutidas anteriormente. As outras substâncias presentes na Tabela 6.1 dão uma idéia dos efeitos em termos de energia de mistura para outros tipos de solutos. O NH_3 gasoso e o NaOH sólido formam soluções básicas; um álcool (C_2H_5OH) e sais ($ZnCl_2$ e NaCl) também são apresentados na tabela.

Enquanto a entalpia de mistura é característica de como as interações, em termos de energia, variam ao se formar a mistura, a entropia de mistura, Δs_{mis}, caracteriza o aumento da desordem induzida pelo processo de misturação. Podemos interpretar Δs_{mis} considerando novamente um processo hipotético em que substâncias puras sofrem um processo de misturação isotérmico e isobárico. A entropia é proporcional ao número das *configurações moleculares* possíveis que um estado pode exibir. Como existem muito mais maneiras de se configurar as espécies em uma mistura, quando comparada com as substâncias puras, Δs_{mis} sempre é positivo. No Exemplo 6.8, calculamos a entropia de mistura para uma mistura binária utilizando o modelo de gás ideal. O resultado desse exemplo pode ser generalizado para uma mistura de *gás ideal* de m componentes, fornecendo:

$$\Delta s_{mis} = -R \sum_{i=1}^{m} y_i \ln y_i \tag{6.48}$$

TABELA 6.1 Entalpia de Solução de Diferentes Substâncias na Água a 25°C

	$\Delta\tilde{h}_s \left[\frac{\text{J}}{\text{mol de soluto}}\right]$										
n [mol H_2O]	HNO_3	H_2SO_4	HCl	HF	H_3PO_4	$C_2H_4O_2$	NH_3	NaOH	C_2H_5OH	$ZnCl_2$	NaCl
1	−13.113	−31.087	−26.225		2.510	628	−29.539		−812		
2	−20.083	−44.936	−48.819	−45.886	−837	669	−32.049		−1.799		
3	−24.301	−52.007	−56.852	−46.798	−4.184	586	−32.761	−28.886	−2.787		
4	−26.978	−57.070	−61.204	−47.187	−6.276		−33.263	−34.430	−3.757	−28.870	
5	−28.727	−61.045	−64.049	−47.384	−7.531	377	−33.598	−37.761	−4.694	−32.677	
10	−31.840	−70.040	−69.488	−47.719	−9.874	−209	−34.267	−42.501	−7.364	−40.083	1.941
20	−32.669	−74.517	−71.777	−47.840	−10.962	−628	−34.434	−42.865	−8.866	−46.191	2.671
50	−32.744	−76.358	−73.729	−47.949	−11.966	−1.130	−34.518	−42.526	−9.975	−55.020	3.732
100	−32.748	−76.986	−73.848	−48.057	−12.468	−1.276	−34.560	−42.334	−10.268	−61.086	4.109
∞	−33.338	−99.203	−75.189	−60.501		−1.435	−34.644	−42.869		−71.463	3.891

Fonte: F. D. Rossini et al., *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds* (Pittsburgh: Carnegu Press, 1953).

De forma inversa, a entalpia de mistura e o volume de mistura de um gás ideal são iguais a zero, pois um gás ideal não apresenta qualquer interação intermolecular e o tamanho das moléculas é desprezível. Freqüentemente se admite que soluções líquidas se misturam completamente de maneira aleatória e, assim, a entropia de mistura é a mesma de um gás ideal, dada pela Equação (6.48). Diz-se que um líquido desse tipo forma uma solução **regular**. Espécies que interagem exclusivamente por meio de forças de van der Waals formam soluções regulares. Porém, misturas cujas espécies diferem significativamente de tamanho afastam-se do comportamento de solução regular. Efeitos químicos como associação e solvatação também podem levar a um afastamento do comportamento de solução regular. Por exemplo, a reação de associação entre clorofórmio e acetona conduz a misturas que são estruturadas e a entropia de mistura é muito menor do que seria previsto para uma solução regular.

▶ EXEMPLO 6.6
Cálculo de Δh_{mis} a Partir de Dados Experimentais

Realiza-se um experimento para medir a entalpia de mistura do clorofórmio, $CHCl_3$, e acetona, C_3H_6O. Nesse experimento, fluxos de entrada das substâncias puras são misturados em diferentes composições por meio de um misturador isolado, em estado permanente. Este processo de misturação é exotérmico e o calor que é removido, a fim de se manter o sistema à temperatura constante de 14°C, é medido. Os dados medidos são apresentados na Tabela E6.6A. Com base nesses dados, calcule a entalpia de mistura em função da fração molar e faça um gráfico dos resultados.

SOLUÇÃO Um esquema do sistema é mostrado na Figura E6.6A. O clorofórmio é representado como componente 1 e a acetona como componente 2. As frações em massa, w_i, dos fluxos de entrada e as entalpias de todos os fluxos também são indicadas. A fração molar pode ser calculada a partir das frações em massa da seguinte maneira:

$$x_1 = \frac{\dfrac{w_1}{MM_1}}{\dfrac{w_1}{MM_1} + \dfrac{w_2}{MM_2}} \tag{E6.6A}$$

onde MM_i é a massa molecular da espécie i. Um balanço pela primeira lei fornece

$$0 = (\dot{n}_1 h_1 + \dot{n}_2 h_2) - (\dot{n}_1 + \dot{n}_2)h + \dot{Q} \tag{E6.6B}$$

TABELA E6.6A Calor Liberado *contra* Porcentagem em Massa de Clorofórmio

% de $CHCl_3$ em massa	Calor liberado [J/g], $(-\hat{q})$
10	4,77
20	9,83
30	14,31
40	19,38
50	23,27
60	25,53
70	25,07
80	21,55
90	13,56

Fonte: E. W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. V) (Nova York: McGraw-Hill, 1929).

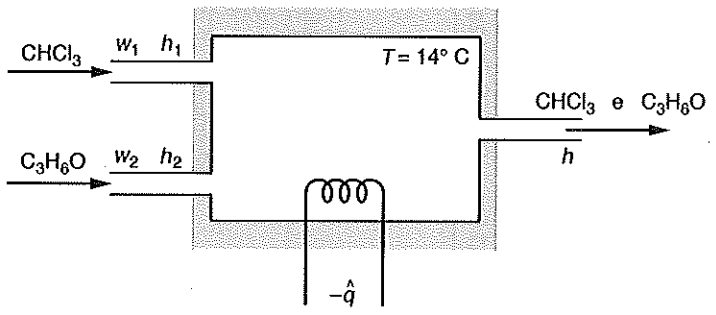


Figura E6.6A Representação esquemática de uma experiência para se medir a entalpia de mistura.

TABELA E6.6B Entalpia de Mistura *contra* Fração Molar de Clorofórmio. Dados Obtidos Utilizando-se a Tabela E6.6A

x_1	Δh_{mis} [J/mol]
0	0
0,050	−291,0
0,107	−636,6
0,170	−984,1
0,242	−1.420,7
0,323	−1.826,4
0,418	−2.156,1
0,527	−2.291,4
0,657	−2.146,2
0,811	−1.483,5
1,000	0

Precisamos escrever a Equação (E6.6B) em termos do que desejamos calcular, Δh_{mis}, e do que é medido, $(-\hat{q})$:

$$\Delta h_{mis} = h - (x_1 h_1 + x_2 h_2) = \frac{\dot{Q}}{(\dot{n}_1 + \dot{n}_2)} = q = -(-\hat{q})\overline{MW} \tag{E6.6C}$$

onde a massa molecular média é dada por $\overline{MW} = x_1 MW_1 + x_2 MW_2$. A Tabela E6.6B apresenta a entalpia de mistura *contra* a fração molar, conforme calculada a partir das Equações (E6.6A) e (E6.6C), respectivamente, por meio dos dados da Tabela E6.6A. Esses dados estão representados no gráfico da Figura E6.6B. A mistura de clorofórmio e acetona apresenta uma entalpia de mistura muito negativa. Este resultado é consistente com as interações, em termos de energia, no sistema. A interação dominante entre moléculas diferentes resulta da ligação hidrogênio entre o H do clorofórmio e o O da acetona (veja Seção 4.2). Nenhuma das substâncias puras forma ligação hidrogênio; assim, as interações entre moléculas diferentes são mais estáveis do que as interações entre moléculas iguais que elas substituem, o que resulta em uma entalpia de mistura muito negativa. ◀

▶ EXEMPLO 6.7
Cálculo de Δh_{mis} a Partir de $\Delta \tilde{h}_s$

A Tabela 6.1 apresenta dados de entalpia de solução, $\Delta \tilde{h}_s$, para o ácido nítrico em água a 18°C. Determine os valores da entalpia de mistura em função da fração molar do soluto.

SOLUÇÃO Sejam o soluto, HNO_3, o componente 1, e o solvente, H_2O, o componente 2. A entalpia de solução pode ser calculada dividindo-se a entalpia de mistura pela fração molar do soluto:

$$\Delta \tilde{h}_s = \frac{\Delta h_{mis}}{x_1} \tag{E6.7A}$$

A fração molar do soluto é calculada dividindo-se o número de moles do soluto, 1, pelo número total de moles do sistema, $1 + n$:

$$x_1 = \frac{1}{1+n} \tag{E6.7B}$$

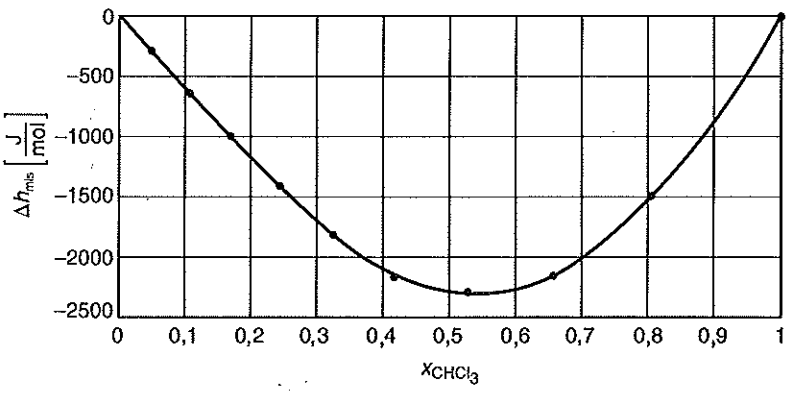


Figura E6.6B Entalpia de mistura de uma mistura binária de clorofórmio ($CHCl_3$) e acetona a 14°C.

TABELA E6.7 Entalpia de Mistura *contra* Fração Molar de HNO_3, Utilizando os Dados da Tabela 6.1

x_1	Δh_{mis} [J/mol]
0,048	−1.556
0,091	−2.895
0,167	−4.788
0,200	−5.396
0,250	−6.075
0,333	−6.694
0,500	−6.556

Substituindo a Equação (E6.7B) na Equação (E6,7A), obtemos, após um rearranjo,

$$\Delta h_{mis} = \frac{\Delta \tilde{h}_s}{(1+n)} \tag{E6.7C}$$

A Tabela E6.7 apresenta os valores de Δh_{mis} calculados pela Equação (E6.7C) em função da fração molar calculada pela Equação (E6.7B) para os dados apresentados na Tabela 6.1. A ordem das frações molares foi invertida a fim de que os valores das frações molares aparecessem em ordem crescente. ◀

▶ EXEMPLO 6.8
Δs_{mis} para uma Mistura de Gases Ideais

Calcule a entropia de mistura para uma mistura binária de gases ideais.

SOLUÇÃO Este exemplo é uma generalização do Exemplo 3.9; portanto, você deve revisar esse exemplo antes de prosseguir. Para o cálculo da entropia de mistura de gases ideais, constituídos pelos componentes a e b, usamos a Equação (6.46):

$$\Delta s_{mis} = y_a(\bar{S}_a - s_a) + y_b(\bar{S}_b - s_b) \tag{E6.8A}$$

na qual a entropia parcial molar e a entropia das substâncias puras são obtidas à mesma pressão total, P. Da mesma forma que para o caminho ilustrado na Figura E3.9B, vamos utilizar um processo hipotético de duas etapas para calcular a variação de entropia. Na primeira etapa (Etapa I), cada uma das substâncias *puras*, a e b, é isotermicamente expandida até o tamanho do recipiente da mistura. Durante esse processo, as pressões diminuem de P para p_a e p_b, respectivamente. A variação de entropia para esse processo foi discutida no Capítulo 3, e será apresentada a seguir. A próxima etapa (Etapa II) consiste na superposição dos dois sistemas expandidos. Como o gás é ideal, a não sabe que b está presente e *vice-versa*, as propriedades de cada componente puro não variam. Portanto, a variação de entropia é determinada pela soma das variações de entropia de cada um dos componentes na Etapa I.

Para a diminuição isotérmica de pressão representada pela Etapa I, podemos aplicar a Equação 3.62, obtendo

$$(\bar{S}_a - s_a)^I = -R\ln\frac{p_a}{P} = -R\ln\frac{y_a P}{P} = -R\ln y_a \tag{E6.8B}$$

De forma análoga para b:

$$(\bar{S}_b - s_b)^I = -R\ln y_b \tag{E6.8C}$$

Substituindo as Equações E6.8B e E6.8C em E6.8A, temos:

$$\Delta s_{mis} = -R[y_a \ln y_a + y_b \ln y_b]$$

Em geral, quando existem m componentes, podemos somar as contribuições correspondentes a cada um dos componentes, obtendo:

$$\Delta s_{mis} = -R\sum_{i=1}^{m} y_i \ln y_i \tag{E6.8D}$$

A Equação E6.8D é apresentada no texto como Equação 6.48. ◀

Determinação das Propriedades Parciais Molares

Definimos um tipo novo de propriedade, a propriedade parcial molar. Essa propriedade está relacionada com a contribuição de uma determinada substância para a mistura. Nossa próxi-

ma pergunta é: como obter valores para as propriedades parciais molares? Existem várias maneiras de realizar essa tarefa. Nesta seção, vamos considerar dois exemplos de como poderíamos calcular uma propriedade parcial molar: por meio analítico, quando temos uma equação que descreva a propriedade total de solução, ou por meio gráfico, a partir de gráficos dos dados totais da solução.

As propriedades relacionadas com a energia, tais como a entalpia ou a energia interna, têm que ser definidas em relação a um valor de referência. Neste caso, é mais conveniente considerar a variação da propriedade parcial molar de mistura que pode ser escrita como

$$\overline{\Delta K}_{\text{mis},i} = \left(\frac{\partial \Delta K_{\text{mis}}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial K}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} - \left[\frac{\partial \sum (n_i k_i)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{6.49}$$

onde a Equação (6.43) foi usada. Como as propriedades das substâncias puras são constantes a uma determinada temperatura e pressão, a derivada de todos os termos no somatório é zero, exceto para o termo associado a n_i. Portanto, a Equação (6.49) torna-se

$$\overline{\Delta K}_{\text{mis},i} = \overline{K}_i - k_i \tag{6.50}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \overline{\Delta H}_{\text{mis},i} = \overline{H}_i - h_i \\ \overline{\Delta G}_{\text{mis},i} = \overline{G}_i - g_i \\ \vdots \end{bmatrix}$$

A análise da Equação (6.50) mostra que $\overline{\Delta K}_{\text{mix},i}$ dá o valor relativo de como a substância i se comporta em uma mistura em relação a como ela se comporta quando está pura. Dessa forma, a propriedade de substância pura representa um estado de referência ao qual uma dada propriedade parcial molar se refere.

Determinação Analítica das Propriedades Parciais Molares

Freqüentemente uma expressão analítica para a propriedade total de solução, k, é conhecida como uma função da composição. Neste caso, a propriedade parcial molar, $\overline{K}_i$, pode ser determinada por diferenciação da expressão extensiva de K com relação a n_i, mantendo-se T, P e o número de moles das outras j espécies constantes, tal como descreveu a Equação (6.29). Vamos ilustrar este método mostrando como calcular volumes parciais molares para uma mistura binária das espécies 1 e 2 utilizando a equação de estado de virial. A equação de virial pode ser escrita em termos do volume molar total da solução usando as Equações (4.59) e (4.84):

$$v = \frac{RT}{P}\left[1 + \frac{B_{\text{mis}}P}{RT}\right] = \frac{RT}{P} + y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \tag{6.51}$$

Conhecendo os coeficientes de virial, B_{11} e B_{22}, e o coeficiente de virial cruzado, B_{12}, podemos determinar os volumes parciais molares de cada um dos componentes na mistura. Primeiro, escrevemos a Equação (6.51) em termos do volume extensivo e do número de moles:

$$V = (n_1 + n_2)v = (n_1 + n_2)\frac{RT}{P} + \frac{n_1^2 B_{11} + 2n_1 n_2 B_{12} + n_2^2 B_{22}}{(n_1 + n_2)} \tag{6.52}$$

onde usamos $y_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ e $y_2 = n_2/(n_1 + n_2)$. A diferenciação dá:

$$\overline{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{RT}{P} + \frac{2n_1 B_{11} + 2n_2 B_{12}}{(n_1 + n_2)} - \frac{n_1^2 B_{11} + 2n_1 n_2 B_{12} + n_2^2 B_{22}}{(n_1 + n_2)^2} \tag{6.53}$$

Podemos simplificar a Equação (6.53), obtendo

$$\overline{V}_1 = \frac{RT}{P} + (y_1^2 + 2y_1 y_2)B_{11} + 2y_2^2 B_{12} - y_2^2 B_{22} \tag{6.54}$$

De modo semelhante, o volume parcial molar da substância 2 pode ser escrito como

$$\overline{V}_2 = \frac{RT}{P} - y_1^2 B_{11} + 2y_1^2 B_{12} + (y_2^2 + 2y_1 y_2) B_{22} \tag{6.55}$$

Para obter o valor do volume molar da substância pura, consideramos $y_2 = 0$ na Equação (6.51), obtendo

$$v_1 = \frac{RT}{P} + B_{11} \tag{6.56}$$

Esta expressão também pode ser obtida através da Equação (6.54), pois $\overline{V}_1 = v_1$ no lim $x_1 \rightarrow 1$. O volume de mistura é dado por

$$\Delta v_{\text{mis}} = v - (y_1 v_1 + y_2 v_2) \tag{6.57}$$

Substituindo v, v_1 e v_2:

$$\Delta v_{\text{mis}} = \left[\frac{RT}{P} + y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}\right] - \left[y_1\left(\frac{RT}{P} + B_{11}\right) + y_2\left(\frac{RT}{P} + B_{22}\right)\right] \tag{6.58}$$

ou simplificando:

$$\Delta v_{\text{mis}} = 2y_1 y_2 \left[B_{12} - \frac{B_{11} + B_{22}}{2}\right] \tag{6.59}$$

A análise do termo dentro das chaves no lado direito da Equação (6.59) mostra que o módulo e o sinal de Δv_{mis} são determinados comparando-se a força das interações entre espécies diferentes, dadas por B_{12}, com a força das interações entre espécies iguais, dada pela média de B_{11} e B_{22}. Se o termo para espécies diferentes é mais forte (ou seja, tem um número negativo cujo módulo é maior), o volume de mistura é negativo, enquanto uma variação positiva resulta quando as interações entre espécies iguais são mais fortes.

▶ EXEMPLO 6.9
Cálculo das Propriedades de Mistura por Meio da Equação de Virial

Considere a mistura binária formada de clorofórmio (1) 10% molar, em acetona (2), a 333 K e 10 bar. Os segundos coeficientes de virial para esse sistema são dados por $B_{11} = -910$, $B_{22} = -1330$ e $B_{12} = -2005$ cm³/mol. Determine v_1, $\overline{V}_1$ e Δv_{mis}.

SOLUÇÃO Aplicando as Equações (6.56) e (6.54) para o volume molar de uma substância pura e para o volume parcial molar, respectivamente, obtemos

$$v_1 = \frac{RT}{P} + B_{11} = 1860\,[\text{cm}^3/\text{mol}] \tag{E6.9A}$$

e

$$\overline{V}_1 = \frac{RT}{P} + (x_1^2 + 2x_1 x_2) B_{11} + x_2^2 B_{12} - x_2^2 B_{22} = 991\,[\text{cm}^3/\text{mol}] \tag{E6.9B}$$

na qual representamos a fração molar no líquido por x_i em vez de y_i. Usando a Equação (6.59), temos

$$\Delta v_{\text{mis}} = x_1 x_2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) = -372\,[\text{cm}^3/\text{mol}] \tag{E6.9C}$$

Comparando as Equações (E6.9A) e (E.6.9B), verificamos que o volume molar do clorofórmio puro, v_1, é cerca do dobro da sua contribuição para o volume molar da mistura com 10% de clorofórmio, dado por $\overline{V}_1$. Este resultado pode ser explicado em termos da ligação hidrogênio entre H no clorofórmio e a carbonila na acetona. Essa reação de associação "puxa" as espécies da solução mais para perto umas das outras (veja Seção 4.2 e Exemplo 6.6). O resultado dessa interação entre clorofórmio e acetona é uma redução do volume da solução; portanto, Δv_{mis} é negativo. Deve-se observar que a interação entre o clorofórmio e a acetona é extraordinariamente forte em comparação com as interações das substâncias puras e não é típica da maioria das misturas. ◀

▶ EXEMPLO 6.10
Cálculo de $\overline{H}_{H_2SO_4}$ e $\overline{H}_{H_2O}$

Desenvolva expressões para as entalpias parciais molares do ácido sulfúrico e da água em uma mistura binária a 21°C. As entalpias das substâncias puras são 1,596 [kJ/mol] e 1,591 [kJ/mol], respectivamente, e a entalpia de mistura é dada pela Equação (6.47). Calcule seus valores para uma mistura equimolar de ácido sulfúrico e água. Faça o gráfico de $\overline{H}_{H_2SO_4}$ e $\overline{H}_{H_2O}$ *contra* $x_{H_2SO_4}$.

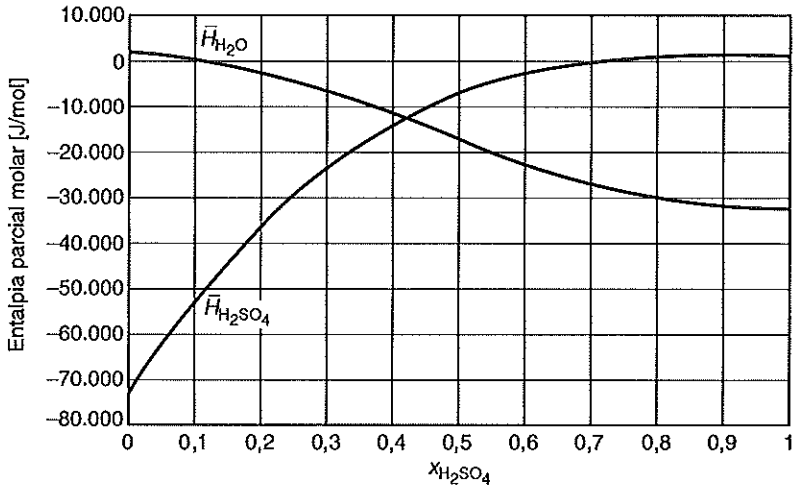


Figura E6.10 Entalpias parciais molares da água e do ácido sulfúrico a 21°C.

SOLUÇÃO Podemos escrever a entalpia total da solução como

$$h = h_{H_2SO_4}\, x_{H_2SO_4} + h_{H_2O}\, x_{H_2O} + \Delta h_{mis}$$

ou, substituindo os valores numéricos,

$$h = 1{,}596\, x_{H_2SO_4} + 1{,}591\, x_{H_2O} - 74{,}40 x_{H_2SO_4}\, x_{H_2O}(1 - 0{,}561\, x_{H_2SO_4})\,[\text{kJ/mol}] \qquad \text{(E6.10A)}$$

Para aplicar a definição de uma propriedade parcial molar, Equação (6.29), precisamos escrever a Equação (E6.10A) em termos da entalpia extensiva e do número de moles do ácido sulfúrico e da água:

$$H = n_T h = 1{,}596 n_{H_2SO_4} + 1{,}591 n_{H_2O} - 74{,}40 \frac{n_{H_2SO_4}\, n_{H_2O}}{n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}} + 41{,}74 \frac{n_{H_2SO_4}^2\, n_{H_2O}}{(n_{H_2SO_4} + n_{H_2O})^2} \qquad \text{(E6.10B)}$$

Derivando a Equação (E6.10B) em relação a $n_{H_2SO_4}$, obtemos a entalpia parcial molar do ácido sulfúrico:

$$\overline{H}_{H_2SO_4} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{H_2SO_4}}\right)_{T,P,n_{H_2O}} = 1{,}596 - 74{,}40 \frac{n_{H_2O}^2}{(n_{H_2SO_4} + n_{H_2O})^2} + 83{,}48 \frac{n_{H_2SO_4}\, n_{H_2O}^2}{(n_{H_2SO_4} + n_{H_2O})^3}$$

e, simplificando,

$$\overline{H}_{H_2SO_4} = 1{,}596 - 74{,}40 x_{H_2O}^2 + 83{,}48\, x_{H_2SO_4}\, x_{H_2O}^2\,[\text{kJ/mol}] \qquad \text{(E6.10C)}$$

De modo semelhante, para a água obtemos

$$\overline{H}_{H_2O} = 1{,}591 - 74{,}40 x_{H_2SO_4}^2 + 41{,}74\, x_{H_2SO_4}^2 (1 - 2x_{H_2O})\,[\text{kJ/mol}] \qquad \text{(E6.10D)}$$

Um gráfico das entalpias parciais molares calculadas a partir dessas expressões é apresentado na Figura E6.10. Para uma mistura equimolar ($x_{H_2SO_4} = x_{H_2O} = 0{,}5$), as Equações (E6.10C) e (E6.10D) fornecem:

$$\overline{H}_{H_2SO_4} = -6{,}6\,[\text{kJ/mol}] \qquad \text{e} \qquad \overline{H}_{H_2O} = -17{,}0\,[\text{kJ/mol}] \quad ◀$$

▶ EXEMPLO 6.11
Uso da Equação de Gibbs–Duhem para Relacionar as Propriedades Parciais Molares

Verifique se as expressões desenvolvidas no Exemplo 6.10 para as entalpias parciais molares do ácido sulfúrico e da água em uma mistura binária a 21°C satisfazem a equação de Gibbs–Duhem.

SOLUÇÃO A equação de Gibbs–Duhem pode ser escrita para as entalpias parciais molares desse sistema como

$$0 = n_{H_2SO_4} d\overline{H}_{H_2SO_4} + n_{H_2O} d\overline{H}_{H_2O} \qquad \text{(E6.11A)}$$

Derivando a Equação (E6.11A) em relação à fração molar do ácido sulfúrico e dividindo pelo número total de moles, obtemos

$$0 = x_{H_2SO_4} \frac{d\overline{H}_{H_2SO_4}}{dx_{H_2SO_4}} + x_{H_2O} \frac{d\overline{H}_{H_2O}}{dx_{H_2SO_4}} \qquad \text{(E6.11B)}$$

Obtemos agora as derivadas das duas expressões na Equação (E6.11B) usando as Equações (E6.10C) e (E6.10D). Primeiro, a derivada da entalpia parcial molar do ácido sulfúrico dá

$$\frac{d\overline{H}_{H_2SO_4}}{dx_{H_2SO_4}} = -148{,}80\,x_{H_2O}\frac{dx_{H_2O}}{dx_{H_2SO_4}} + 166{,}96\,x_{H_2O}x_{H_2SO_4}\frac{dx_{H_2O}}{dx_{H_2SO_4}} + 83{,}48x_{H_2O}^2 \qquad \text{(E6.11C)}$$

Entretanto, a variação no número de moles da água em relação ao número de moles do ácido sulfúrico é dada por

$$\frac{dx_{H_2O}}{dx_{H_2SO_4}} = -1$$

Assim, a Equação (E6.11C) torna-se

$$\frac{d\overline{H}_{H_2SO_4}}{dx_{H_2SO_4}} = 148{,}80\,x_{H_2O} - 166{,}96\,x_{H_2O}x_{H_2SO_4} + 83{,}48\,x_{H_2O}^2 = -18{,}16x_{H_2O} + 250{,}44x_{H_2O}^2 \qquad \text{(E6.11D)}$$

onde usamos $x_{H_2SO_4} = (1 - x_{H_2O})$. Finalmente, a multiplicação da Equação (E6.11D) pela fração molar do ácido sulfúrico dá

$$x_{H_2SO_4}\frac{d\overline{H}_{H_2SO_4}}{dx_{H_2SO_4}} = -18{,}16\,x_{H_2O}\,x_{H_2SO_4} + 250{,}44x_{H_2O}^2\,x_{H_2SO_4} \qquad \text{(E6.11E)}$$

Igualmente, para a derivada da entalpia parcial molar da água, obtemos

$$\frac{d\overline{H}_{H_2O}}{dx_{H_2SO_4}} = -148{,}80\,x_{H_2SO_4} + 83{,}48\left[x_{H_2SO_4}(1 - 2x_{H_2O}) + x_{H_2SO_4}^2\right] = x_{H_2SO_4}(18{,}16 - 250{,}44x_{H_2O})$$

e

$$x_{H_2O}\frac{d\overline{H}_{H_2O}}{dx_{H_2SO_4}} = 18{,}16\,x_{H_2O}\,x_{H_2SO_4} - 250{,}44x_{H_2O}^2\,x_{H_2SO_4} \qquad \text{(E6.11F)}$$

A análise das Equações (E6.11E) e (E6.11F) mostra que a Equação (E6.11B) é satisfeita. ◀

Determinação Gráfica de Propriedades Parciais Molares

Desejamos calcular o volume parcial molar (ou qualquer outra propriedade parcial molar) para uma mistura binária tendo um gráfico do volume molar (ou qualquer propriedade de molar) *contra* a fração molar de um componente, tal como mostra a Figura 6.11. Os valores nesta figura são para a mistura binária clorofórmio(1)–acetona(2) discutida no Exemplo 6.9. Lembre-se de que a interação entre as moléculas diferen-

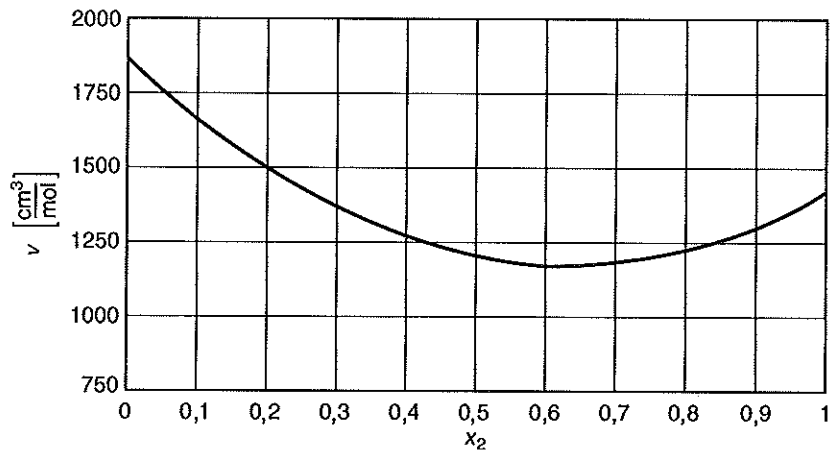


Figura 6.11 Dados experimentais do volume molar para um sistema binário de componentes 1 e 2.

tes, neste caso, é extraordinariamente grande.[12] Aplicando a Equação (6.35) a este caso, temos:

$$v = x_1\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2 \tag{6.60}$$

Substituindo $x_1 = 1 - x_2$, obtemos

$$v = (1 - x_2)\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2 \tag{6.61}$$

Derivando em relação a x_2, multiplicando por x_2 e aplicando a equação de Gibbs–Duhem, temos

$$x_2\frac{dv}{dx_2} = -x_2\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2 \tag{6.62}$$

ou

$$x_2\frac{dv}{dx_2} = -\overline{V}_1 + (x_1\overline{V}_1 + x_2\overline{V}_2) \tag{6.63}$$

Usando a definição de v na Equação (6.60) e rearranjando, obtemos:

$$v = \overline{V}_1 + x_2\frac{dv}{dx_2} \tag{6.64}$$

coeficiente linear (ou interseção) — coeficiente angular (ou inclinação)

Em um gráfico de v *contra* x_2, a Equação (6.64) representa uma reta com coeficiente angular dv/dx_2 e coeficiente linear $\overline{V}_1$. Portanto, o volume parcial molar para qualquer composição, x_2, pode ser determinado traçando-se uma reta tangente à curva e usando-se o valor do coeficiente linear (da interseção), como mostramos para $x_2 = 0{,}7$ na Figura 6.12. Analogamente, $\overline{V}_2$ pode ser determinado usando-se o valor da reta em $x_2 = 1$. Este método é denominado **método da interseção da tangente.**[13] Podemos generalizar a Equação (6.64), obtendo

$$\overline{K}_1 = k - x_2\frac{dk}{dx_2} \tag{6.65}$$

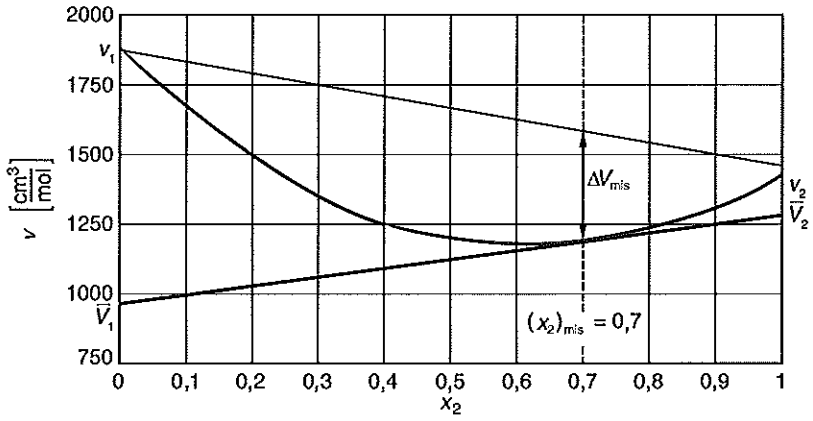


Figura 6.12 Determinação dos volumes parciais molares utilizando-se o gráfico de uma mistura binária.

[12]Na verdade, este sistema foi o escolhido para ilustrar esse método porque, devido a suas interações acentuadas, constitui um bom exemplo da abordagem gráfica.

[13]O método da interseção da tangente também pode ser aplicado a propriedades parciais molares de mistura; fazendo-se o gráfico de Δv_{mis} *contra* x_2, a interseção dá $(\overline{\Delta V}_{mis})_i = \overline{V}_1 - v_1$.

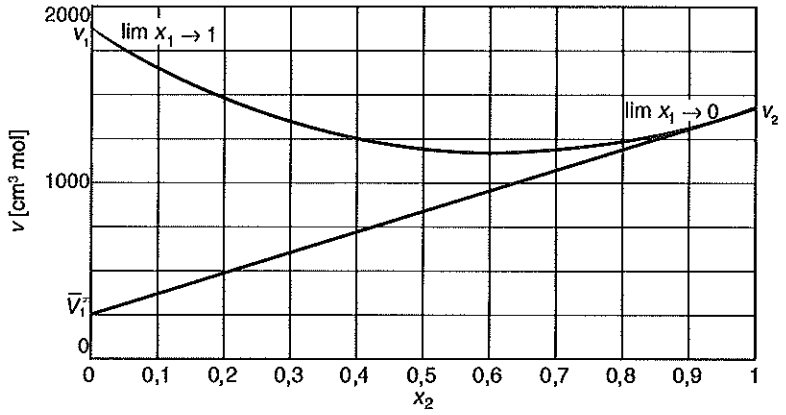


Figura 6.13 Casos limites do volume parcial molar. (Observe que a escala do eixo y é diferente das Figuras 6.8 e 6.9.)

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \overline{V}_1 = v - x_2 \dfrac{dv}{dx_2} \\ \overline{H}_1 = h - x_2 \dfrac{dh}{dx_2} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

A Equação (6.65) é válida somente para misturas binárias. Para a sua generalização no caso de misturas contendo mais de dois componentes, veja o Problema 6.33.

É interessante considerar os casos limites do volume parcial molar da substância 1 em termos da composição de 1. No limite quando x_1 tende a 1, a mistura é constituída somente de 1 e não existe 2 na mistura. Nesse caso, o volume parcial molar se iguala ao volume molar da substância pura:

$$\overline{V}_1 = v_1 \quad \lim x_1 \longrightarrow 1 \tag{6.66}$$

Este resultado é a conseqüência lógica da nossa interpretação de uma propriedade parcial molar. Se somente a substância 1 estiver presente, ela tem que contribuir sozinha para as propriedades da solução. Portanto, as suas propriedades têm que ser iguais às propriedades da solução. No outro extremo, considere uma molécula da substância 1 colocada em uma solução de 2. Nesse caso, 1 interage somente com moléculas de 2 e pode ter um volume parcial molar muito diferente do primeiro caso se a natureza da interação 1-2 for diferente da interação 1-1. Chamamos esse limite de diluição infinita de $\overline{V}_1^\infty$.

$$\overline{V}_1 = \overline{V}_1^\infty \quad \lim x_1 \longrightarrow 0 \tag{6.67}$$

Ambos os limites são mostrados na Figura 6.13. *Observação*: $\overline{V}_1^\infty \neq v_1$.

▶ EXEMPLO 6.12
Cálculo Alternativo de $\overline{H}_{H_2SO_4}$ e $\overline{H}_{H_2O}$

Desenvolva uma expressão para a entalpia parcial molar do ácido sulfúrico em água a 21°C usando a Equação (6.65).

SOLUÇÃO Aplicando a Equação (6.65) a esse sistema, obtemos:

$$\overline{H}_{H_2SO_4} = h - x_{H_2O} \frac{dh}{dx_{H_2O}} \tag{E6.12A}$$

Assim, começamos com a expressão para a entalpia molar dada pela Equação (E6.10A).

$$h = 1{,}596 x_{H_2SO_4} + 1{,}591 x_{H_2O} - 74{,}40 x_{H_2SO_4} x_{H_2O}(1 - 0{,}561 x_{H_2SO_4}) \text{ [kJ/mol]} \tag{E6.12B}$$

Derivando a Equação (E6.12B), temos

$$\frac{dh}{dx_{H_2O}} = -1{,}596 + 1{,}591 - 74{,}40\left[(x_{H_2SO_4} - x_{H_2O})(1 - 0{,}561\,x_{H_2SO_4}) + 0{,}561 x_{H_2SO_4}\,x_{H_2O}\right] \qquad \text{(E6.12C)}$$

Substituindo as Equações (E6.12B) e (E6.12C) em (E6.12A), temos

$$\overline{H}_{H_2SO_4} = 1{,}596(x_{H_2SO_4} + x_{H_2O}) - 74{,}40\,x_{H_2O}^2(1 - 0{,}561\,x_{H_2SO_4}) + 41{,}74\,x_{H_2SO_4}\,x_{H_2O}^2$$

$$\overline{H}_{H_2SO_4} = 1{,}596 - 74{,}40\,x_{H_2O}^2 + 83{,}48\,x_{H_2SO_4}\,x_{H_2O}^2\ [\text{kJ/mol}] \qquad \text{(E6.12D)}$$

As expressões (E6.12D) e (E6.10C) são idênticas. ◀

▶ EXEMPLO 6.13
Determinação Gráfica de $\overline{H}_{H_2SO_4}$ e $\overline{H}_{H_2O}$

Determine graficamente os valores das entalpias parciais molares do ácido sulfúrico e da água em uma mistura eqüimolar, a 21°C, fazendo o gráfico da Equação (E6.10A).

SOLUÇÃO Um gráfico da Equação (E6.10A) é visto na Figura E6.13. Também está representada na figura a reta tangente ao gráfico a uma fração molar de 0,5. Os valores dos coeficientes lineares (as interseções) das retas tangentes dão

$$\overline{H}_{H_2SO_4} = -6700\ [\text{J/mol}] \quad \text{e} \quad \overline{H}_{H_2O} = -17.100\ [\text{J/mol}]$$

Esses valores estão de acordo com aqueles obtidos analiticamente no Exemplo 6.10. ◀

Relações entre Grandezas Parciais Molares

Propriedades parciais molares podem ser inter-relacionadas, estendendo ainda mais a rede termodinâmica. Por exemplo, considere a entalpia total da solução:

$$H = U + PV \qquad (6.68)$$

Derivando a Equação (6.68) em relação a n_i, mantendo T, P e n_j constantes, temos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} + \left(\frac{\partial PV}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (6.69)$$

Como a pressão é constante,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} + P\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (6.70)$$

Aplicando a definição de uma grandeza parcial molar, obtemos

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + P\overline{V}_i \qquad (6.71)$$

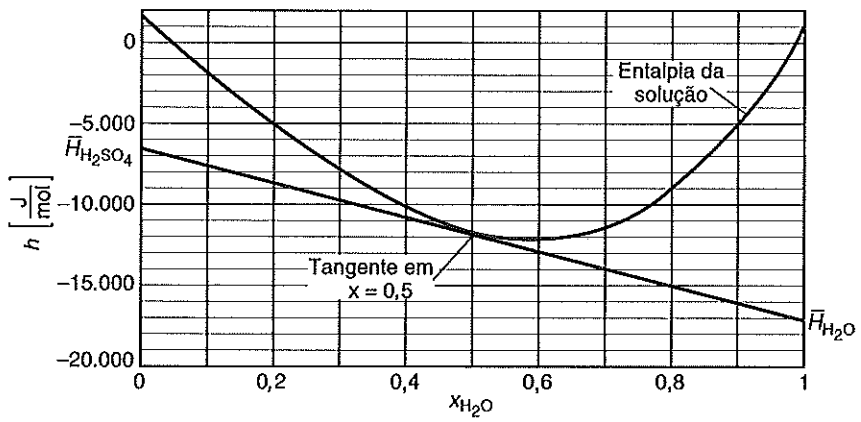


Figura E6.13 Determinação gráfica dos valores das entalpias parciais molares do ácido sulfúrico e da água.

Observe a semelhança entre a Equação (6.71), que se aplica à entalpia parcial molar, e a Equação (6.68), que se aplica à entalpia total de solução. É fácil mostrar que equações semelhantes para as propriedades auxiliares, descritas no Capítulo 5, podem ser obtidas:

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \tag{6.72}$$

$$\overline{A}_i = \overline{U}_i - T\overline{S}_i \tag{6.73}$$

Também é possível encontrar relações para a energia de Gibbs parcial molar análogas às relações de Maxwell, discutidas no Capítulo 5. Começamos por aplicar a Equação (6.31) para a energia de Gibbs:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{m} \overline{G}_i dn_i \tag{6.74}$$

Quando a composição do sistema é invariante, $dn_i = 0$, a relação anterior tem que se reduzir à Equação (5.9). Portanto, podemos escrever a Equação (6.74) como

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{m} \overline{G}_i dn_i \tag{6.75}$$

Comparando a segunda derivada do primeiro e do terceiro termos (como fizemos para as relações de Maxwell), obtemos

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\overline{S}_i \tag{6.76}$$

Uma forma conveniente para a dependência da energia de Gibbs parcial molar com a temperatura é obtida através da derivada parcial de $(\overline{G}_i/T)$ em relação a T, mantendo-se P constante:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\overline{G}_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} - \frac{\overline{G}_i}{T^2} = \frac{-T\overline{S}_i - \overline{G}_i}{T^2} = -\frac{\overline{H}_i}{T^2} \tag{6.77}$$

onde a regra da cadeia foi aplicada primeiro e, depois, a Equação (6.76) foi usada. A derivada cruzada do segundo e do terceiro termos da Equação (6.75) conduz a

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \overline{V}_i \tag{6.78}$$

O papel da energia de Gibbs parcial molar no equilíbrio de fases será discutido na próxima seção. Por ora, podemos ver que as duas equações anteriores são úteis na determinação da dependência dessa grandeza, em relação à pressão e à temperatura.

▶ 6.4 EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

O Potencial Químico — Os Critérios para o Equilíbrio Químico

Agora estamos prontos para combinar os critérios de equilíbrio de fases, desenvolvidos na Seção 6.2, com a descrição de misturas, da Seção 6.3, para sintetizar todo o problema do equilíbrio de fases (veja a Figura 6.2). Comecemos com o critério para o equilíbrio químico, Equação (6.9). Escrevendo a variação diferencial da energia de Gibbs total como a soma da variação diferencial de cada fase, temos

$$dG = 0 = dG^{\alpha} + dG^{\beta} \tag{6.79}$$

Substituindo a relação entre as propriedades fundamentais, dada pela Equação (6.75), para cada fase, obtemos

$$0 = \left[-S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{m} \overline{G}_i \mathrm{d}n_i\right]^{\alpha} + \left[-S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{m} \overline{G}_i \mathrm{d}n_i\right]^{\beta} \tag{6.80}$$

Podemos, agora, aplicar os critérios para o equilíbrio térmico e o equilíbrio mecânico. Para o equilíbrio térmico, temos:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \tag{6.81}$$

Assim, se houver uma variação diferencial da temperatura da fase α, ela terá que ser compensada por uma variação diferencial idêntica na temperatura da fase β:

$$\mathrm{d}T^{\alpha} = \mathrm{d}T^{\beta} \tag{6.82}$$

De modo semelhante, o critério para o equilíbrio mecânico pode ser aplicado às variações diferenciais da pressão de modo a se obter

$$\mathrm{d}P^{\alpha} = \mathrm{d}P^{\beta} \tag{6.83}$$

Aplicando as Equações (6.82) e (6.83) à Equação (6.80), temos

$$0 = \left[\sum_{i=1}^{m} \overline{G}_i \mathrm{d}n_i\right]^{\alpha} + \left[\sum_{i=1}^{m} \overline{G}_i \mathrm{d}n_i\right]^{\beta} \tag{6.84}$$

A energia de Gibbs parcial molar é uma grandeza tão importante no equilíbrio químico que ela recebe um nome especial: **potencial químico**, μ_i:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{6.85}$$

Em breve veremos o porquê disso. É importante lembrar que o potencial químico e a energia de Gibbs parcial molar são sinônimos. Em termos do potencial químico, a Equação (6.84) se torna

$$0 = \sum_{m} \mu_i^{\alpha} \mathrm{d}n_i^{\alpha} + \sum_{m} \mu_i^{\beta} \mathrm{d}n_i^{\beta} \tag{6.86}$$

Entretanto, como temos um sistema fechado, qualquer espécie química que saia da fase α entrará na fase β. Logo,

$$\mathrm{d}n_i^{\alpha} = -\mathrm{d}n_i^{\beta} \tag{6.87}$$

Aplicando a Equação (6.87) na Equação (6.86), obtemos

$$0 = \sum_{m} \left(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}\right) \mathrm{d}n_i^{\alpha} \tag{6.88}$$

Agora, para que a Equação (6.88) seja válida de forma geral,

$$\boxed{\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}} \tag{6.89}$$

A Equação (6.89) aplica-se a todos os m componentes no sistema; ou seja, existem, neste caso, m equações diferentes. Comparando-se a Equação (6.89) à Equação (6.14), fica evidente que o critério para o equilíbrio químico em misturas é obtido substituindo-se a grandeza da substância pura, a energia de Gibbs molar, g_i, pela contribuição da substância i para a energia de Gibbs da mistura, ou seja, sua energia de Gibbs parcial molar, $\overline{G}_i = \mu_i$. Poder-se-ia ter deduzido esta conclusão pela interpretação de uma grandeza parcial molar, discutida na Seção 6.3.

O potencial químico é um conceito abstrato; ele não pode ser medido diretamente. Porém, a relação entre o potencial químico e o transporte de massa é idêntica à relação entre a temperatura e o transporte de energia, ou a pressão e o transporte de momento. Este conceito é ilustrado na Figura 6.14. Na Figura 6.14*a*, vemos dois sistemas a temperaturas

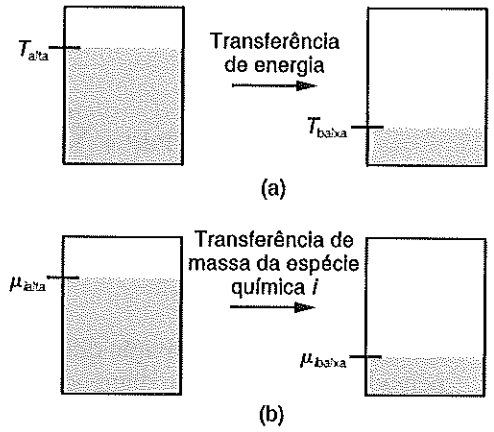


Figura 6.14 Ilustração conceitual da analogia entre (*a*) temperatura como força motriz para a transferência de energia e (*b*) potencial químico como força motriz para a transferência de massa

diferentes. Se eles forem colocados em contato, haverá transferência de energia, em forma de calor, da temperatura alta para a temperatura baixa até que as temperaturas fiquem iguais e o equilíbrio térmico seja estabelecido. Poderíamos tranqüilamente chamar a temperatura de "potencial térmico", uma vez que ela fornece a força motriz para o equilíbrio térmico. Porém, já conhecemos essa propriedade, a partir da nossa experiência física, como temperatura e, por esta razão, mantemos este nome. A Figura 6.14*b* mostra a relação análoga entre o potencial químico e a difusão. Aqui vemos dois sistemas com potenciais químicos diferentes para a espécie química *i*. Neste caso, haverá transporte da espécie química *i* do potencial químico maior para o potencial químico menor até que os potenciais químicos se igualem e o equilíbrio químico seja alcançado. Se conhecermos o μ_i de cada fase, saberemos de que modo a espécie *i* tenderá a se transferir. A maior dificuldade para se entender o potencial químico é que ele é um conceito abstrato, enquanto que a T e a P são propriedades mensuráveis, com as quais temos experiência direta. Entretanto, podemos aplicar o conceito de potencial químico para aprender sobre a força motriz para a transferência de espécies químicas, da mesma maneira que associamos a temperatura ao transporte de energia.

▶ EXEMPLO 6.14
Determinação da Regra das Fases de Gibbs para Sistemas Não-Reativos

Considere um sistema à temperatura T e à pressão P com m componentes presentes em π fases. Quantas propriedades mensuráveis (por exemplo, T, P e x_i) necessitam ser determinadas para se fixar o estado de todo o sistema?

SOLUÇÃO A partir das Equações (6.82), (6.83) e (6.89), podemos construir o seguinte conjunto de equações para os m componentes e π fases:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \ldots = T^\pi \\ P^\alpha &= P^\beta = \ldots = P^\pi \\ \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \ldots = \mu_1^\pi \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \ldots = \mu_2^\pi \\ &\vdots \\ \mu_m^\alpha &= \mu_m^\beta = \ldots = \mu_m^\pi \end{aligned} \qquad \text{(E6.14A)}$$

Cada linha no conjunto anterior de equações tem $(\pi - 1)$ sinais de igualdade. Assim, há um total de $(\pi - 1)(m + 2)$ igualdades no conjunto anterior de equações. O potencial químico em uma determinada fase depende da temperatura, da pressão e da fração molar de cada um dos componentes presentes. Como a soma das frações molares é igual a 1, temos que conhecer $(m - 1)$ frações molares para cada uma das fases, juntamente com a temperatura e a pressão, para fixar o estado de tal fase. Assim, temos que especificar $(m + 1)\pi$ variáveis para determinar o estado do sistema. O número de variáveis independentes que podemos escolher (denominado graus de liberdade, $\mathfrak{F}$) é obtido subtraindo-se o núme-

ro total de variáveis $(m + 1)\pi$ que precisamos especificar das $(\pi - 1)(m + 2)$ igualdades nas Equações (E6.14A). Assim, podemos especificar independentemente

$$\Im = (m + 1)\pi - (\pi - 1)(m + 2) = m - \pi + 2 \tag{E6.14B}$$

variáveis. A Equação (E6.14B) é idêntica à Equação (1.19). Este exemplo não considera a existência de reação química. Em sistemas reativos, há outras restrições devidas à estequiometria da reação. Esse caso é abordado no Capítulo 9. ◀

Dependência do μ_i da Temperatura e da Pressão

Conforme foi visto na Seção 6.2, para o caso de uma substância pura, estamos freqüentemente interessados na maneira como um sistema em equilíbrio responde a variações nas variáveis mensuráveis. Podemos usar a rede termodinâmica para relacionar a variação do potencial químico e os critérios para o equilíbrio químico entre as fases, com as variações da pressão, da temperatura e da fração molar. É conveniente começarmos dividindo a Equação (6.89) por T:

$$\frac{\mu_i^\alpha}{T} = \frac{\mu_i^\beta}{T} \tag{6.90}$$

Se escolhermos temperatura, pressão e fração molar do componente i como variáveis independentes, a variação do potencial químico dividida pela temperatura pode ser relacionada pelas seguintes derivadas parciais:

$$\left[\frac{\partial(\mu_i^\alpha/T)}{\partial T}\right]_{P,x_m^\alpha} dT + \left[\frac{\partial(\mu_i^\alpha/T)}{\partial P}\right]_{T,x_m^\alpha} dP + \left[\frac{\partial(\mu_i^\alpha/T)}{\partial x_i}\right]_{T,P} dx_i^\alpha$$

$$= \left[\frac{\partial(\mu_i^\beta/T)}{\partial T}\right]_{P,x_m^\beta} dT + \left[\frac{\partial(\mu_i^\beta/T)}{\partial P}\right]_{T,x_m^\beta} dP + \left[\frac{\partial(\mu_i^\beta/T)}{\partial x_i}\right]_{T,P} dx_i^\beta \tag{6.91}$$

Explicitando $(1/T)$ no segundo e no terceiro termos em cada um dos membros da Equação (6.91), temos

$$\left[\frac{\partial(\mu_i^\alpha/T)}{\partial T}\right]_{P,x_m^\alpha} dT + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^\alpha}{\partial P}\right]_{T,x_m^\alpha} dP + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^\alpha}{\partial x_i}\right]_{T,P} dx_i^\alpha$$

$$= \left[\frac{\partial(\mu_i^\beta/T)}{\partial T}\right]_{P,x_m^\beta} dT + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^\beta}{\partial P}\right]_{T,x_m^\beta} dP + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^\beta}{\partial x_i}\right]_{T,P} dx_i^\beta \tag{6.92}$$

Aplicando as Equações (6.77) e (6.78), temos

$$-\frac{\overline{H}_i^\alpha}{T^2}dT + \frac{\overline{V}_i^\alpha}{T}dP + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^\alpha}{\partial x_i^\alpha}\right]_{T,P} dx_i^\alpha = -\frac{\overline{H}_i^\beta}{T^2}dT + \frac{\overline{V}_i^\beta}{T}dP + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^\beta}{\partial x_i^\beta}\right]_{T,P} dx_i^\beta \tag{6.93}$$

A Equação (6.73) é válida, em geral, para duas fases quaisquer α e β. Consideremos, agora, o caso específico do equilíbrio líquido–vapor. Se representarmos a fração molar da fase vapor por y_i e a fração molar da fase líquida por x_i, a Equação (6.73) torna-se

$$-\frac{\overline{H}_i^v}{T^2}dT + \frac{\overline{V}_i^v}{T}dP + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^v}{\partial y_i}\right]_{T,P} dy_i = -\frac{\overline{H}_i^l}{T^2}dT + \frac{\overline{V}_i^l}{T}dP + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_i^l}{\partial x_i}\right]_{T,P} dx_i \tag{6.94}$$

Para o caso em que a fase vapor é um **gás ideal**, podemos simplificar a Equação (6.94) ainda mais. A entalpia parcial molar e o volume parcial molar são iguais à entalpia molar e ao volume molar das substâncias puras, respectivamente, pois as interações do componente i na mistura são iguais às suas interações como substância pura:

$$\overline{H}_i^v = h_i^v \tag{6.95}$$

$$\overline{V}_i^v = v_i^v = \frac{RT}{P} \tag{6.96}$$

De modo semelhante, a variação do potencial químico em relação à fração molar é dada pela variação da energia de Gibbs da substância pura em relação à fração molar:

$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial y_i}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial y_i}\right)_{T,P} - T\left(\frac{\partial s_i}{\partial y_i}\right)_{T,P} \tag{6.97}$$

Para um gás ideal, a entalpia é independente da fração molar. Para encontrar a dependência da entropia, aplicamos a Equação (E6.8B). Assim, a uma pressão constante:

$$\mathrm{d}s_i|_{T,P} = -R\,\mathrm{d}\ln(y_i) = -\frac{R}{y_i}\mathrm{d}y_i \tag{6.98}$$

Substituindo a Equação (6.98) em (6.97), temos

$$\left[\frac{\partial \mu_i^v}{\partial y_i}\right]_{T,P} = \left[\frac{\partial g_i^v}{\partial y_i}\right]_{T,P} = \frac{RT}{y_i} \tag{6.99}$$

Substituindo as Equações (6.95), (6.96) e (6.99) na Equação (6.94), obtemos

$$-\frac{h_i^v}{T^2}\mathrm{d}T + R\frac{\mathrm{d}P}{P} + R\frac{\mathrm{d}y_i}{y_i} = -\frac{\overline{H}_i^l}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{\overline{V}_i^l}{T}\mathrm{d}P + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial \mu_i^l}{\partial x_i}\right]_{T,P}\mathrm{d}x_i \tag{6.100}$$

A Equação (6.100) mostra como a temperatura ou a pressão de uma transição de fase mistura líquido–gás ideal está relacionada com as variações de composição. Discutiremos os fenômenos da elevação do ponto de ebulição e da diminuição do ponto de congelamento, neste contexto, no Capítulo 8.

▶ 6.5 RESUMO

Neste capítulo, formulamos os critérios para o equilíbrio entre duas fases. Denominamos as fases, genericamente, α e β, que podem representar as fases vapor, líquida ou sólida. Este problema foi dividido em duas partes. Primeiro, abordamos o equilíbrio de fases de substâncias puras. Determinamos que a propriedade auxiliar **energia de Gibbs** é um mínimo no equilíbrio, de modo que somente quando duas fases têm valores iguais de energia de Gibbs é que elas podem coexistir. Em seguida, abordamos a termodinâmica das misturas. Vimos que a **propriedade parcial molar**, $\overline{K}_i$, é representativa da contribuição do componente i para a mistura. Em analogia ao caso da substância pura, o critério para o equilíbrio químico entre duas fases para a espécie química i em uma mistura é que a energia de Gibbs parcial molar, $\overline{G}_i$, seja igual nas duas fases. Desde que ela fixa o critério para o equilíbrio químico, chamamos freqüentemente a energia de Gibbs parcial molar de **potencial químico**, μ_i. Em suma, os critérios para o equilíbrio entre as fases α e β podem ser escritos da seguinte maneira:

$$T^\alpha = T^\beta \qquad \text{Equilíbrio térmico} \tag{6.1}$$

$$P^\alpha = P^\beta \qquad \text{Equilíbrio mecânico} \tag{6.2}$$

e

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad \text{Equilíbrio químico} \tag{6.89}$$

A energia de Gibbs estabelece o critério para o equilíbrio de fases de substâncias puras levando em conta o balanço entre a tendência do sistema a minimizar a energia e sua tendência a maximizar a entropia. A baixas temperaturas, os efeitos da energia ficam mais importantes, enquanto que, a temperaturas mais elevadas, os efeitos da entropia dominam. Podemos aplicar a rede termodinâmica para relacionar como a pressão de um sistema em equilíbrio de fases varia com a temperatura. Esta análise conduz à **equação de Clapeyron**. A aplicação da equação de Clapeyron ao equilíbrio líquido–vapor, junto com as suposições de um volume de líquido desprezivelmente pequeno e um gás ideal, conduzem à **equação de Clausius–Clapeyron**. A forma integrada da equação de Clausius–Clapeyron é funcionalmente semelhante à **equação de Antoine**, uma equação empírica comum usada para correlacionar as pressões de saturação das substâncias puras com a temperatura.

As propriedades termodinâmicas de uma **mistura** são afetadas tanto pelas interações entre espécies químicas iguais (i–i) como pelas interações entre espécies diferentes (i–j), pois cada uma das espécies na mistura interage com todas as outras espécies. A **propriedade total da solução** K ($K = V, H, U, S, G,...$) representa uma determinada propriedade global da mistura. Essa propriedade pode ser

escrita como a soma das propriedades parciais molares das espécies constituintes da mistura, cada qual ajustada em proporção ao quanto ela está presente:

$$K = \sum_{n_i} n_i \overline{K}_i \tag{6.34}$$

onde a propriedade parcial molar é definida por

$$\overline{K}_i = \left(\frac{\partial K}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{6.29}$$

Além disso, a **propriedade da substância pura**, k_i, é definida como o valor dessa propriedade para a substância i quando ela existe como uma substância pura *às mesmas T e P da mistura*. Os valores de uma propriedade parcial molar para uma espécie química em uma mistura podem ser calculados a partir de uma expressão analítica aplicando-se a Equação (6.29) e por meio de métodos gráficos, como ilustra a Figura 6.12. No caso de **diluição infinita**, a espécie i torna-se tão diluída que uma molécula da espécie i não interagirá com nenhuma molécula da mesma espécie; na verdade, ela só vai interagir com moléculas de espécies diferentes. Além disso, as propriedades parciais molares de espécies químicas diferentes em uma mistura podem ser relacionadas entre si pela **equação de Gibbs–Duhem:**

$$0 = \sum n_i \mathrm{d}\overline{K}_i \quad T \text{ e } P \text{ const.} \tag{6.37}$$

Uma **propriedade de mistura**, ΔK_{mis}, descreve quanto uma determinada propriedade varia como resultado de um processo no qual substâncias puras são misturadas. Ela é escrita como

$$\begin{aligned} \Delta K_{\text{mis}} &= K - \sum n_i k_i \\ &= \sum n_i (\overline{K}_i - k_i) \end{aligned} \tag{6.43, 6.44}$$

O volume e a entalpia de mistura têm valores iguais a zero quando as interações entre as espécies químicas iguais e as espécies químicas diferentes forem idênticas. Quando as interações entre espécies diferentes forem mais atrativas, essas grandezas serão negativas, enquanto que serão positivas quando as interações entre espécies diferentes forem menos favoráveis. Reciprocamente, a entropia de mistura é positiva em todos os casos, pois o número de modos para se configurar uma mistura é enorme, se comparado com a substância pura. As interações, em termos de energia, características do processo de mistura são freqüentemente representadas pela **entalpia de solução**, $\Delta\tilde{h}_s$. A entalpia de solução corresponde à variação de entalpia quando 1 mol do soluto estiver misturado em n moles do solvente.

▶ 6.6 PROBLEMAS

6.1

(a) Use a equação de Clausius–Clapeyron e dados para a água a 100°C para obter uma expressão para dependência da pressão de vapor da água com a temperatura.

(b) Faça o gráfico da expressão obtida em um diagrama PT para as temperaturas no intervalo de 0,01°C até 100°C.

(c) Inclua dados das tabelas de vapor no gráfico construído no item (b) e faça um comentário sobre a adequação da equação de Clausius–Clapeyron.

(d) Repita os itens (b) e (c) de 100°C até 200°C.

(e) Repita os itens (a) a (c), mas faça a correção para a dependência de Δh_{vap} com a temperatura, utilizando dados de capacidade calorífica do Apêndice A.2.

6.2 Que pressão é necessária para comprimir isotermicamente o gelo, inicialmente a −5°C e 1 bar, de modo que ele mude de fase?

6.3 Um mol de uma substância pura, contida em um recipiente rígido de volume V = 1 L, encontra-se em equilíbrio líquido–vapor à temperatura de 300 K e a uma pressão de 1 bar. A entalpia de vaporização e o segundo coeficiente de virial na expansão em pressão são:

$$\Delta h_{\text{vap}} = 16.628 \text{ [J/mol]} \qquad \text{e} \qquad B' = -1 \times 10^{-7} \text{ [m}^3\text{/J]}$$

Admita que a entalpia de vaporização não varie com a temperatura. Você pode *desprezar o volume molar do líquido* em relação ao do gás.

(a) Quantos moles encontram-se na fase vapor?

(b) Esse recipiente é aquecido até que a pressão alcance 21 bar e o equilíbrio seja restabelecido. As fases líquida e vapor ainda estão presentes. Determine a temperatura final desse sistema.

(c) Agora, quantos moles encontram-se na fase vapor?

6.4 Cansado de estudar termodinâmica, você tem a idéia de ficar rico fabricando diamante a partir de grafita. Realizar esse processo a 25°C requer o aumento da pressão até que a grafita e o diamante estejam em equilíbrio. Os dados a seguir estão disponíveis a 25°C:

$$\Delta g(25°C,\ 1\ \text{atm}) = g_{\text{diamante}} - g_{\text{grafita}} = 2866\,[\text{J/mol}]$$

$$\rho_{\text{diamante}} = 3{,}51\,[\text{g/cm}^3]$$

$$\rho_{\text{grafita}} = 2{,}26\,[\text{g/cm}^3]$$

Calcule a pressão em que essas duas formas de carbono estão em equilíbrio a 25°C.

6.5 Você deseja saber a temperatura de fusão do alumínio a 100 bar. Você sabe que à pressão atmosférica, o Al funde a 933,45 K e que a entalpia de fusão é:

$$\Delta h_{\text{fus}} = -10.711\ [\text{J/mol}]$$

As capacidades caloríficas do líquido e do sólido são dadas por

$$c_P^l = 31{,}748\,[\text{J/(mol K)}], \qquad c_P^s = 20{,}068 + 0{,}0138T\,[\text{J/(mol K)}]$$

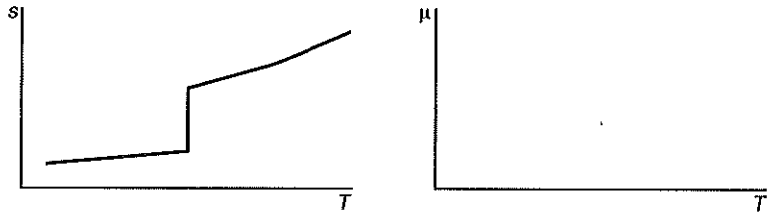
Considere a densidade do alumínio sólido como 2700 [kg/m^3] e do líquido como 2300 [kg/m^3]. Qual é a temperatura de fusão do Al a 100 bar?

6.6 A pressão de vapor da prata (entre 1234 K e 2485 K) é dada pela seguinte expressão:

$$\ln P = -\frac{14.260}{T} - 0{,}458 \ln T + 12{,}23$$

com P em torr e T em K. Calcule a entalpia de vaporização a 1500 K. Enuncie as suposições que você fez.

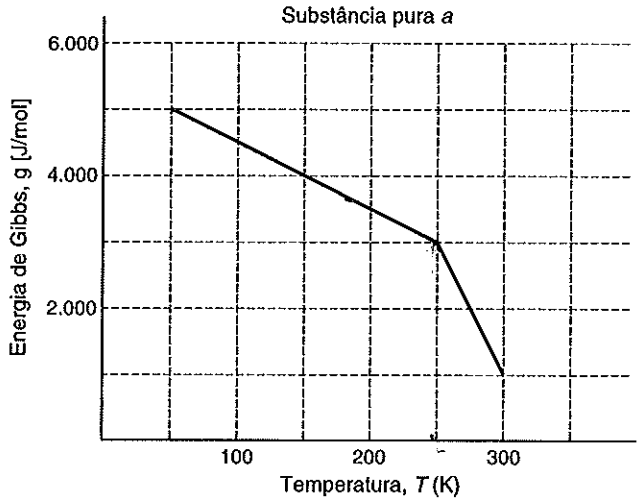
6.7 Um fluido puro apresenta o seguinte comportamento para *s contra T*. Faça um esboço de como seria a dependência do potencial químico com a T.



6.8 À temperatura ambiente, o ferro existe na fase ferrita (Fe-α). A 912°C, passa por uma transição para a fase austenítica (Fe-γ). Qual a fase do ferro que tem ligações mais fortes? Explique.

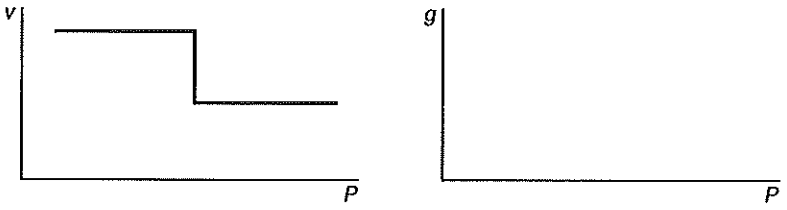
6.9 À temperatura de 60,6°C, a pressão de saturação do benzeno é de 400 torr. A 80,1°C, sua pressão de saturação é de 760 torr. Usando somente estes dados, calcule a entalpia de vaporização do benzeno. Compare o valor obtido com o valor da literatura, $\Delta h_{\text{vap}} = 35$ [kJ/mol].

6.10 Considere a cristalização da substância a. A energia de Gibbs molar da substância pura a em função da temperatura, à pressão de 1 bar, é mostrada a seguir. Considere que o volume molar da substância a na fase líquida é 20% maior do que o volume molar na fase sólida.



Responda às seguintes perguntas:
(a) Marque a localização do ponto de congelamento no diagrama anterior. Identifique a região do gráfico que corresponde ao líquido e a região que corresponde ao sólido. Qual é a temperatura de cristalização do líquido? Qual é a energia de Gibbs do líquido nessas condições?
(b) Determine os valores de entropia da fase sólida e da fase líquida.
(c) Considere esse processo ocorrendo a uma pressão muito mais alta. Esboce como o gráfico anterior será modificado. O ponto de congelamento será mais alto ou mais baixo? Tente ser o mais preciso possível com as características do seu esboço. Mencione todas as suas suposições.

6.11 Uma substância pura mostra o seguinte comportamento de *v contra P* a temperatura constante. Represente graficamente a dependência da energia de Gibbs molar com a pressão. Explique seu raciocínio e descreva as características importantes de seu gráfico.



6.12 Etanol puro ferve à temperatura de 63,5°C sob pressão de 400 torr. Também ferve a 78,4°C a 760 torr. Calcule a pressão de saturação para o etanol a 100°C.

6.13 Um outro critério para o equilíbrio químico entre duas fases da substância pura *i* pode ser escrito como:

$$\left(\frac{g_i}{T}\right)^{\alpha} = \left(\frac{g_i}{T}\right)^{\beta}$$

Aplique a rede termodinâmica e mostre que a derivada parcial dessa função em relação à temperatura, a pressão constante, é dada por

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{g_i}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{h_i}{T^2}$$

6.14 A 922 K, a entalpia do Mg líquido é 26,780 [kJ/mol] e a entropia é 73,888 [J/(mol K)). Determine a energia de Gibbs do Mg líquido a 1300 K. A capacidade calorífica do líquido é constante nesse intervalo de temperatura e tem um valor de 32,635 [J/(mol K)].

6.15 Enxofre sólido sofre uma transição de fase entre as fases monoclínica (*m*) e ortorrômbica (*o*) à temperatura de 368,3 K e pressão de 1 bar. Calcule a diferença entre a energia de Gibbs do enxofre monoclínico e do enxofre ortorrômbico a 298 K e pressão de 1 bar. Qual é a fase mais estável a 298 K? Considere a entropia em cada fase como sendo dada pelas seguintes expressões:

$$\text{Fase monoclínica:} \qquad s_m = 13{,}8 + 0{,}066T\,[\text{J/(mol K)}]$$

$$\text{Fase ortorrômbica:} \qquad s_o = 11{,}0 + 0{,}071T\,[\text{J/(mol K)}]$$

6.16 A 900 K os valores de entalpia e de entropia do Sr sólido são iguais a 20,285 [kJ/(mol)] e 91,222 [J/(mol K)], respectivamente. A 1500 K, o Sr líquido tem valores de entalpia e de entropia iguais a 49,179 [kJ/mol] e 116,64 (J/(mol K)], respectivamente. As capacidades caloríficas para as fases sólida e líquida são dadas por

$$(c_P)^{s}_{Sr} = 37{,}656\,[\text{J/(mol K)}] \quad \text{e} \quad (c_P)^{l}_{Sr} = 35{,}146\,[\text{J/(mol K)}]$$

respectivamente. Usando somente esses dados, determine a temperatura da transição entre as fases sólida e líquida. Qual é a entalpia de fusão? O resultado do Problema 6.13 pode ser útil.

6.17 A 1100 K, SiO_2 sólido tem valores de entalpia e de entropia iguais a −856,84 [kJ/mol] e 124,51 (J/(mol K)], respectivamente. A 2500 K, SiO_2 líquido tem valores de entalpia e entropia iguais a −738,44 [kJ/mol] e 191,94 (J/(mol K)], respectivamente. As capacidades caloríficas para as fases sólida e líquida são dadas por:

$$(c_P)^{s}_{SiO_2} = 53{,}466 + 0{,}02706T - 1{,}27 \times 10^{-5}T^2 + 2{,}19 \times 10^{-9}T^3\,[\text{J/(mol K)}]$$

$$(c_P)^{l}_{SiO_2} = 85{,}772\,[\text{J/(mol K)}]$$

Usando somente esses dados, determine a temperatura da transição entre as fases sólida e líquida. Qual é a entalpia de fusão?

6.18 Determine o segundo coeficiente de virial, B, para o CS_2, a 100°C, a partir dos dados a seguir. A pressão de saturação do dissulfeto de carbono (CS_2) foi ajustada à seguinte equação:

$$\ln P_{CS_2}^{sat} = 62{,}7839 - \frac{4{,}7063 \times 10^3}{T} - 6{,}7794 \ln T + 8{,}0194 \times 10^{-3} T$$

onde T está [K] e ln $P_{CS_2}^{sat}$ é calculado com a pressão de saturação em [Pa]. A entalpia de vaporização para o CS_2 a 100°C é dada por

$$\Delta h_{vap,CS_2} = 24{,}050 \left[\text{KJ/mol}\right]$$

Compare este resultado com o valor encontrado na literatura:

$$B_{CS_2} = -492 \left[\text{cm}^3/\text{mol}\right]$$

6.19 Considere uma mistura de gás ideal a 83,14 kPa e 500 K. Essa mistura contém 2 moles da substância A e 3 moles da substância B. Calcule as seguintes grandezas: $\overline{V}_A$, $\overline{V}_B$, v_A, v_B, V_A, V_B, V, v, ΔV_{mis}, Δv_{mis}.

6.20 Para um determinado sistema binário, a T e P constantes, o volume molar (em cm³/mol) é dado por

$$v = 100y_a + 80y_b + 2{,}5y_a y_b$$

(a) Qual é o volume molar da espécie a pura, v_a?
(b) Deduza uma expressão para o volume parcial molar, $\overline{V}_a$, em função de y_b. Qual é o volume parcial molar em diluição infinita, $\overline{V}_a^{\infty}$?
(c) O volume de mistura, Δv_{mis}, é maior, igual ou menor que 0? Explique.

6.21 Considere uma mistura entre as substâncias 1, 2 e 3. Dispõe-se da seguinte equação de estado para a fase vapor:

$$Pv = RT + P^2\left[A(y_1 - y_2) + B\right]$$

onde

$$\frac{A}{RT} = -9{,}0 \times 10^{-5}\left[\frac{1}{\text{atm}^2}\right], \frac{B}{RT} = 3{,}0 \times 10^{-5}\left[\frac{1}{\text{atm}^2}\right]$$

e y_1, y_2 e y_3 são as frações molares das espécies 1, 2 e 3, respectivamente. Considere uma mistura em fase vapor com 1 mol da substância 1, 2 moles da substância 2 e 2 moles da substância 3, a uma pressão de 50 atm e à temperatura de 500 K. Calcule as seguintes grandezas: v, V, v_1, v_2, v_3, $\overline{V}_1$.

6.22 A entalpia molar de uma mistura ternária das substâncias a, b e c pode ser descrita pela seguinte expressão:

$$h = -5000x_a - 3000x_b - 2200x_c - 500x_a x_b x_c \left[\text{J/mol}\right]$$

(a) Proponha uma expressão para $\overline{H}_a$.
(b) Calcule $\overline{H}_a$ para uma solução com 1 mol de a, 1 mol de b e 1 mol de c.
(c) Calcule $\overline{H}_a$ para uma solução com 1 mol de a, mas sem nenhum b ou c presentes.
(d) Calcule $\overline{H}_b$ para uma solução com 1 mol de b, mas sem nenhum a ou c presentes.

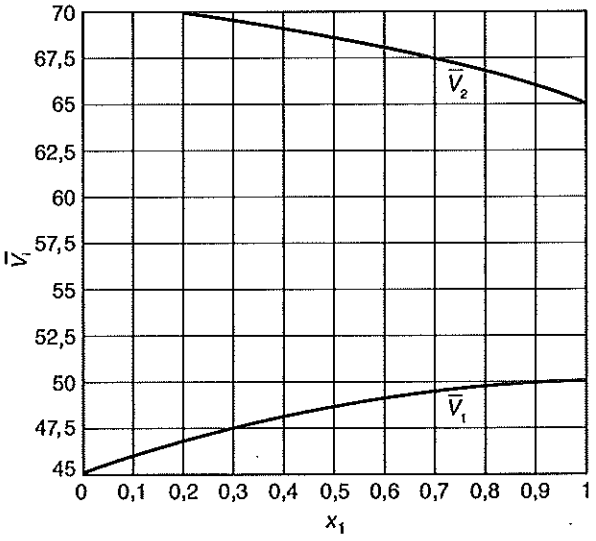
6.23 Considere uma mistura binária de CO_2 e de C_3H_8 a 100°C e 20 bar. Faça o gráfico dos volumes parciais molares do CO_2 e do C_3H_8, em função da fração molar de CO_2, usando a equação de estado de van der Waals.

6.24 A energia de Gibbs de uma mistura binária entre as substâncias a e b, a 300 K e 10 bar, é dada pela seguinte expressão:

$$g = -40x_a - 60x_b + RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) + 5x_a x_b \left[\text{kJ/mol}\right]$$

(a) Para um sistema que contenha 1 mol da substância a e 4 moles da substância b, determine as seguintes grandezas: g_a, $\overline{G}_a$, $\overline{G}_a^{\infty}$, ΔG_{mis}.
(b) Se o processo de mistura for realizado adiabaticamente, você acha que a temperatura do sistema aumentará, permanecerá a mesma ou diminuirá? Explique, mencionando todas as suposições que você fizer.

6.25 Considere uma mistura binária entre a substância 1 e a substância 2. Um gráfico dos volumes parciais molares em [cm³/mol] das substâncias 1 e 2, $\overline{V}_1$ e $\overline{V}_2$, *contra* a fração molar da *substância 1* é mostrado a seguir. Para uma mistura com 1 mol da substância 1 e 4 moles da substância 2, determine as seguintes grandezas: $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$, v_1, v_2, V_1, V_2, V, v, ΔV_{mis}.



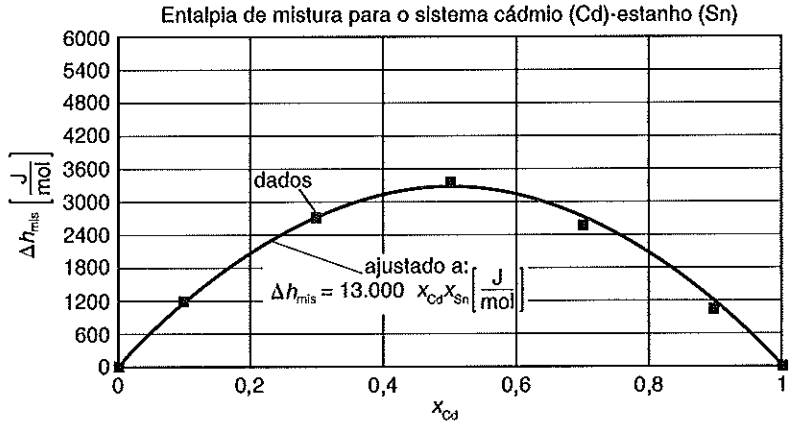
6.26 Entalpias de mistura para misturas binárias de cádmio (Cd) e estanho (Sn), a 500°C, foram ajustadas à seguinte equação:

$$\Delta h_{mis} = 13.000 X_{Cd} X_{Sn} \, [\text{J/mol}]$$

onde X_{Cd} e X_{Sn} são as frações molares do cádmio e do estanho, respectivamente. Considere uma mistura com 3 moles de Cd e 2 moles de Sn.
(a) Mostre que

$$(\overline{\Delta H}_{mis})_{Cd} = \bar{H}_{Cd} - h_{Cd}$$

(b) *Com base nas equações anteriores*, calcule os valores para $\bar{H}_{Cd} - h_{Cd}$ e $\bar{H}_{Sn} - h_{Sn}$, a 500°C.
(c) Mostre que os resultados são consistentes com a equação de Gibbs–Duhem.
(d) Os dados a partir dos quais a equação anterior foi obtida, juntamente com o modelo ajustado, são mostrados a seguir. Determine *graficamente* os valores para $\bar{H}_{Cd} - h_{Cd}$ e $\bar{H}_{Sn} - h_{Sn}$, a 500°C. Compare sua resposta com a do item (b). Descreva o procedimento adotado.



6.27 Para um determinado sistema binário, o volume parcial molar do componente 1 é constante. O que você pode dizer sobre o componente 2? Explique.

6.28 As entalpias de solução $\Delta\tilde{h}_s$, dadas na Tabela 6.1, são para 1 mol de HCl diluído em n moles de H_2O, a 25°C:
(a) Considere uma mistura com 8 moles de H_2O e 2 moles de HCl. A partir desses dados calcule $\bar{H}_{H_2O} - h_{H_2O}$ e $\bar{H}_{HCl} - h_{HCl}$, da melhor maneira possível.
(b) Para uma mistura com 80 moles de H_2O e 2 moles de HCl, calcule $\bar{H}_{H_2O} - h_{H_2O}$.

6.29 HCl aquoso pode ser produzido pela reação em fase gasosa do H_2 e do Cl_2 para formar HCl(*g*), seguida pela absorção do HCl(*g*) em água. Considere um processo em estado estacionário, a 25°C, onde existe uma alimentação de HCl(*g*) e de água pura para formar uma solução aquosa de ácido com 30% em massa de HCl. Quanto calor deve ser retirado por mol de produto produzido?

6.30 Quanto os dados de entalpia de mistura do H_2SO_4, fornecidos pela Equação (6.47), se aproximam dos dados de entalpia de solução da Tabela 6.1? A concordância é razoável? Quais são as razões para que eles possam ser diferentes?

6.31 Calcule a entalpia de mistura para o HCl a partir dos dados de entalpia de solução fornecidos na Tabela 6.1.

6.32 Qual é o calor necessário para diluir um fluxo de entrada de NaOH aquoso, a 50% em massa, para uma concentração final de 10%?

6.33 Desenvolva uma equação para uma mistura ternária análoga à Equação (6.65). Generalize então para uma mistura com m componentes.

6.34 O volume parcial molar de benzeno (1) em cicloexano (2), a 30°C, é determinado pela seguinte expressão:

$$\overline{V}_1 = 92{,}6 - 5{,}28x_1 + 2{,}64x_1^2 \left[\text{cm}^3/\text{mol}\right]$$

Obtenha uma expressão para o volume parcial molar do cicloexano. A densidade do cicloexano a 30°C é 0,768 [g/cm³].

6.35 Usando os dados da Tabela 6.1, obtenha a entalpia parcial molar da água em uma mistura de etanol (1) e água (2), a 25°C com $x_1 = 0{,}33$. Use o mesmo estado de referência que foi usado nas tabelas de vapor.

6.36 A 25°C, misturam-se isotermicamente o soluto (1), a 20% em massa, com água (2), a 80%. Qual será o calor transferido quando são misturados:
(a) H_2SO_4 puro (1) e H_2O (2)?
(b) H_2SO_4 18 M (1) e H_2O (2)? (A densidade do H_2SO_4 18 M é igual a 1,84 g/cm³.)
(c) NaOH sólido (1) e H_2O (2)?
(d) NH_3 gasoso (1) e H_2O (2)?

6.37 Para uma mistura binária de etanol e água, a 20°C, estão disponíveis os seguintes dados:

Wt % EtOH	ρ [g/ml]
0	0,99823
10	0,98187
20	0,96864
30	0,95382
40	0,93518
50	0,91384
60	0,89113
70	0,86766
80	0,84344
90	0,81797
100	0,78934

E. W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. V) (New York: McGraw-Hill, 1929).

(a) Faça um gráfico dos volumes *parciais* molares do etanol e da água *contra* a fração molar do etanol.
(b) Qual é o Δv_{mis} para uma solução eqüimolar?

6.38 Os dados a seguir se referem à densidade, ρ, de misturas de etanol (1) e formamida (2), a 25°C e 1 bar, *contra* a fração molar de etanol.

x_1	ρ, [g/cm³]
0	1,1314
0,1000	1,0846
0,1892	1,0457
0,2976	1,0042
0,3907	0,9678
0,5009	0,9335
0,5929	0,9022
0,6986	0,8701
0,8009	0,8401
0,8995	0,8126
1	0,7857

E. W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. V) (New York: McGraw-Hill, 1929).

Considere uma mistura de 3 moles de etanol e 1 mol de formamida, a 25°C e 1 bar. Determine, da melhor maneira possível, as seguintes grandezas: v_1, V_1, v_2, V_2, v, V, Δv_{mis}, ΔV_{mis}, $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$. As massas moleculares são $MM_1 = 46$ [g/mol] e $MM_2 = 45$ [g/mol].

6.39 Considere uma mistura binária de gases ideais, *a* e *b*, à temperatura *T* e pressão *P*. Proponha uma expressão para $\overline{(\Delta G_{mix})}_a$ em termos de *T*, *P* e y_a. Qual é o valor de $\overline{(\Delta G_{mix})}_a^{\infty}$?

6.40 Considere um sistema em que a água líquida está em equilíbrio com o ar úmido, a 25°C e 1 bar. Qual é a energia de Gibbs parcial molar da água na fase vapor? Você pode admitir que o líquido é água pura e que o vapor se comporta como um gás ideal.

CAPÍTULO 7

Equilíbrio de Fases II: Fugacidade

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 7, você deve ser capaz de:

- Determinar a fugacidade e o coeficiente de fugacidade de uma substância gasosa *i*, quando está pura e quando está presente em uma mistura, usando tabelas, equações de estado e correlações gerais. Identificar o estado de referência apropriado. Escrever a regra de Lewis da fugacidade, enunciar as aproximações em que ela se baseia e estabelecer as condições em que ela é válida.
- Para líquidos e sólidos, calcular os coeficientes de atividade para misturas binárias e multicomponentes utilizando modelos de coeficiente de atividade, tais como a equação de Margules de um parâmetro, a equação de Margules de dois parâmetros, a equação de van Laar e a equação de Wilson. Identificar quando um modelo de coeficiente de atividade simétrico é apropriado ou quando é necessário usar um modelo assimétrico.
- Enunciar as condições em nível molecular quando um líquido, ou um sólido, se comporta como uma solução ideal. Identificar os estados de referência de Lewis/Randall e o estado da lei de Henry para soluções ideais, incluindo as interações moleculares em que se baseia cada estado de referência.
- Calcular a fugacidade de uma substância pura líquida ou sólida a alta pressão usando a correção de Poynting. Saber como corrigir um valor obtido pela lei de Henry para pressões ou temperaturas diferentes.
- Definir *fugacidade, coeficiente de fugacidade, atividade, coeficiente de atividade* e *energia de Gibbs em excesso*. Enunciar os critérios para o equilíbrio químico em termos da fugacidade. Saber por que a energia de Gibbs em excesso é útil para a obtenção de modelos empíricos de coeficientes de atividade.
- Aplicar a equação de Gibbs-Duhem para relacionar os coeficientes de atividade dos diferentes componentes presentes em uma mistura. Avaliar se um conjunto de dados de coeficientes de atividade é consistente termodinamicamente. A partir de valores de fugacidade de substâncias puras e das constantes da lei de Henry, saber converter entre coeficientes de atividade baseados na regra de Lewis/Randall, γ_i, e na lei de Henry, γ_i^{Henry}.

▶ 7.1 INTRODUÇÃO

Acabamos de estudar que o potencial químico fornece o critério para o equilíbrio químico da substância i entre as fases α e β em um sistema multicomponente:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \tag{7.1}$$

Ele é uma propriedade termodinâmica auxiliar, diferente das propriedades termodinâmicas mensuráveis temperatura e pressão, que fornecem os critérios para o equilíbrio térmico e o equilíbrio mecânico, respectivamente. Embora seja um conceito abstrato, o potencial químico é útil, uma vez que fornece um critério simples para o equilíbrio químico de uma dada substância i.

Infelizmente, em termos práticos, observa-se que o potencial químico apresenta um comportamento matemático inconveniente (conforme veremos em breve). Por conseguinte, é interessante definir uma nova propriedade termodinâmica auxiliar que se comporte melhor matematicamente, mas que forneça, assim como o potencial químico, uma maneira simples para o critério de equilíbrio. Esta propriedade é a fugacidade.

De certo modo, é difícil trabalhar com a fugacidade, uma vez que se trata de uma abstração do potencial químico, ou seja, uma (abstração)[2]. Além disso, ela parece ser definida quase que arbitrariamente; isto é, há indubitavelmente vários outros tipos de "transformações matemáticas" que também funcionariam. Estes fatos nos deixam pouco à vontade com a fugacidade. Nós nos sentimos incomodados porque não a entendemos plenamente. Minha sugestão é considerar a fugacidade uma transformação matemática do potencial químico, que usamos para obter uma propriedade que se comporta matematicamente melhor que o potencial químico. Partindo desse princípio, vamos nos concentrar apenas em como aplicar o conceito de fugacidade para resolver problemas. Embora seja um conceito muito abstrato e misterioso, a fugacidade funciona!

▶ 7.2 FUGACIDADE

Definição de Fugacidade

A definição de *fugacidade* pode ser atribuída ao grande termodinâmico G. N. Lewis. Ao contrário dos outros conceitos previamente vistos ao longo deste texto, ela não segue um desenvolvimento lógico direto. Na verdade, a fugacidade é sem dúvida uma das muitas maneiras de se evitarem as anomalias matemáticas do potencial químico; entretanto, é a abordagem que é usada na prática.

Para se definir fugacidade, começamos com a Equação (6.78):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \overline{V}_i \tag{7.2}$$

Primeiramente, vamos nos restringir ao gás ideal. Mais tarde essa restrição será relaxada e sistemas reais serão considerados, quando apresentarmos o conceito de fugacidade. A Equação (7.2) só é válida a temperatura constante. No desenvolvimento da fugacidade que é visto a seguir, estaremos mantendo a **temperatura constante**. Com esta restrição, a Equação (7.2) pode ser reescrita como:

$$\mathrm{d}\mu_i = \overline{V}_i \mathrm{d}P \qquad A\ T\ constante \tag{7.3}$$

em que substituímos as derivadas parciais na Equação (7.2) pelas derivadas totais, uma vez que estamos mantendo explicitamente a temperatura constante. Utilizando a definição de volume parcial molar e, em seguida, a relação de gás ideal na Equação (7.3), temos que

$$\mathrm{d}\mu_i = \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \mathrm{d}P = \frac{RT}{P}\mathrm{d}P \tag{7.4}$$

Como as energias não possuem valores absolutos, precisamos de um estado de referência para a energia de Gibbs parcial molar. O estado de referência[1] é indicado pelo índice supe-

[1]O estado de referência é em geral denominado estado *padrão*.

rior "o". Para definir um estado de referência, temos que especificar um número apropriado de propriedades termodinâmicas tal como prescreve o postulado de estado; as demais propriedades do estado de referência ficam, assim, fixadas. O potencial químico de referência, μ_i^o, é o potencial químico na pressão de referência, P^o, e **à mesma temperatura que o potencial químico desejado**, T. Esta última restrição se deve à consideração feita anteriormente de que a temperatura é constante na Equação (7.2). Integrando entre um estado de referência e o estado do sistema, obtemos:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left[\frac{P}{P^o} \right] \tag{7.5}$$

Conforme vimos na Seção 6.3, o potencial químico representa a contribuição do componente i para a energia de Gibbs da mistura; assim, é conveniente multiplicar o numerador e o denominador no argumento do log pela fração molar do componente i, y_i:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left[\frac{p_i}{p_i^o} \right] \tag{7.6}$$

em que $p_i = y_i P$ é a pressão parcial do gás. O uso da pressão parcial é válido, pois estamos considerando gases ideais. Se examinarmos a Equação (7.6), verificaremos que, quando vamos do estado de referência para o estado do sistema, a temperatura constante, a variação na grandeza abstrata, μ_i, é simplesmente proporcional ao log da pressão parcial do componente i, p_i. Na verdade, todas as propriedades no lado direito da Equação (7.6) são propriedades mensuráveis. Portanto, expressamos a diferença de uma grandeza abstrata, o potencial químico, em termos de grandezas mensuráveis — T, P e y_i. A Equação (7.6) também ressalta os problemas matemáticos associados ao potencial químico em dois limites muito importantes: (1) quando a fração molar do componente i tende a zero, isto é, diluição infinita, e (2) quando a pressão tende a zero, isto é, o limite de gás ideal. Em ambos os casos, o valor de μ_i tende a menos infinito.

Até aqui fizemos uma análise relativamente direta. G. N. Lewis propôs, de forma extremante brilhante, a definição de uma propriedade termodinâmica nova, a fugacidade, $\hat{f}_i$, em analogia com a Equação (7.6). A fugacidade é *definida* como

$$\boxed{\mu_i - \mu_i^o \equiv RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \right]} \tag{7.7}$$

Assim, verifica-se que a fugacidade tem unidade de pressão. A comparação entre as Equações (7.6) e (7.7) mostra que a fugacidade tem para os gases reais o mesmo papel que a pressão parcial para os gases ideais. Neste sentido, a fugacidade pode ser vista como "uma pressão corrigida". Na verdade, a fugacidade pode ser aproximadamente traduzida do latim como "a tendência a escapar". Entretanto, o conceito de fugacidade vai além dos gases. A equação de definição é válida para uma variação isotérmica do potencial químico do estado de referência até o potencial químico do sistema com as espécies químicas reais. Lewis não restringiu a fugacidade à fase gasosa! Ela também se aplica aos líquidos e sólidos.

A definição anterior não está completa. O estado de referência é arbitrário; somos livres para escolher o estado de referência mais conveniente possível; porém, tanto μ_i^o quanto $\hat{f}_i^o$ dependem da escolha de um mesmo estado de referência e não podem ser escolhidos independentemente. Consideremos uma condição limite para completar a definição. Quando a pressão tende a zero, todos os gases se comportam idealmente; por conseguinte, definimos:

$$\lim_{P \to 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{p_i} \right) \equiv 1 \qquad \text{(gás ideal)} \tag{7.8}$$

Juntas, as Equações (7.7) e (7.8) formam a definição abstrata, mas muito útil, de fugacidade.

O termo, $\hat{f}_i/p_i$, aparece freqüentemente em nossos encontros com a fugacidade; denominamos essa razão coeficiente de fugacidade, $\hat{\varphi}_i$:

$$\hat{\varphi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{p_{i,\text{sis}}} = \frac{\hat{f}_i}{y_i P_{\text{sis}}} \tag{7.9}$$

O coeficiente de fugacidade representa uma grandeza adimensional que compara a fugacidade do componente i com a pressão parcial que o componente i exerceria caso o sistema fosse considerado um gás ideal. Um coeficiente de fugacidade igual a 1 representa o caso em que as forças atrativas e as forças repulsivas se equivalem e geralmente é indicativo de um gás ideal. Se $\hat{\varphi}_i < 1$, a pressão corrigida, ou a "tendência a escapar", é menor do que para um gás ideal. Neste caso, as forças atrativas dominam o comportamento do sistema. Reciprocamente, quando $\hat{\varphi}_i > 1$, as forças repulsivas são mais fortes. *Cuidado*: define-se o coeficiente de fugacidade em relação à pressão parcial do sistema, **não** à pressão parcial do estado de referência. Um engano comum é usar a pressão errada.

Outras Formas de Fugacidade

As definições anteriores estavam baseadas em μ_i, uma propriedade parcial molar. Conseqüentemente, elas descrevem a contribuição do componente i para a solução. A fugacidade e o coeficiente de fugacidade são representados por um acento circunflexo em vez de uma barra para nos lembrar que, embora representem a contribuição do componente i à solução, eles não representam a definição matemática de uma propriedade parcial molar, isto é,

$$\hat{f}_i \neq \left(\frac{\partial(nf)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \text{ou} \qquad f \neq \sum_i x_i \hat{f}_i$$

Também podemos definir a fugacidade total da solução, f, e a fugacidade de uma substância pura, f_i, em analogia com a nossa discussão da Seção 6.3:
Fugacidade total da solução:

$$g - g^o \equiv RT \ln\left[\frac{f}{f^o}\right] \tag{7.10}$$

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{f}{P}\right) \equiv 1 \tag{7.11}$$

$$\varphi \equiv \frac{f}{P_{\text{sis}}} \tag{7.12}$$

Fugacidade de uma substância pura:

$$g_i - g_i^\circ \equiv RT \ln\left[\frac{f_i}{f_i^o}\right] \tag{7.13}$$

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{f_i}{P}\right) \equiv 1 \tag{7.14}$$

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{P_{\text{sis}}} \tag{7.15}$$

Critérios para o Equilíbrio Químico em Termos de Fugacidade

O conceito de fugacidade funciona muito bem porque o critério para o equilíbrio químico é tão simples quanto aquele em que se usa o potencial químico. Para obter essa relação para a fugacidade, começamos por igualar os potenciais químicos das fases α e β:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \tag{7.16}$$

A substituição da Equação (7.7) na Equação (7.16) dá

$$\mu_i^{\alpha,o} + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^{\alpha}}{\hat{f}_i^{\alpha,o}} \right] = \mu_i^{\beta,o} + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^{\beta}}{\hat{f}_i^{\beta,o}} \right] \tag{7.17}$$

Manipulando matematicamente os quocientes nos logaritmos, temos:

$$\boxed{\mu_i^{\alpha,o} - \mu_i^{\beta,o} = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^{\alpha,o}}{\hat{f}_i^{\beta,o}} \right]} + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^{\beta}}{\hat{f}_i^{\alpha}} \right] \tag{7.18}$$

Definição

Os três primeiros termos são a própria Equação (7.7); em conseqüência, o termo restante tem que ser igual a zero, ou seja,

$$0 = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^{\beta}}{\hat{f}_i^{\alpha}} \right] \tag{7.19}$$

ou

$$\boxed{\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta}} \tag{7.20}$$

A Equação (7.20) constitui o critério para o equilíbrio químico em termos de fugacidade. Ela é tão simples quanto aquela do potencial químico. A fugacidade também apresenta um comportamento matemático muito melhor.

Assim, na prática, podemos substituir a Equação 7.1 pela Equação 7.20 ao definir nossos critérios de equilíbrio:

$T^{\alpha} = T^{\beta}$	equilíbrio térmico
$P^{\alpha} = P^{\beta}$	equilíbrio mecânico
$\mu_i^{\alpha} \neq \mu_i^{\beta}$ $\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta}$	equilíbrio químico

Uma vez que as nossas equações para o equilíbrio químico igualam as fugacidades em fases distintas, vamos agora detalhar como calcular a fugacidade (1) para uma fase vapor (Seção 7.3), (2) para uma fase líquida (Seção 7.4) e, finalmente, (3) para uma fase sólida (Seção 7.5). Podemos então igualar a fugacidade para quaisquer fases que coexistam (Capítulo 8). Por exemplo, para o equilíbrio líquido-vapor, temos:

$$\hat{f}_i^{v} = \hat{f}_i^{l} \tag{7.21}$$

Uma vez que saibamos calcular as fugacidades para cada uma das fases vapor e líquida, podemos igualar as duas expressões e então calcular a composição do componente i em cada fase.

▶ 7.3 FUGACIDADE NA FASE VAPOR

A diferença na expressão para a fugacidade entre uma fase vapor e uma fase condensada geralmente reside na escolha do estado de referência. Uma vez que já estudamos extensivamente a respeito das forças intermoleculares em gases, que causam os afastamentos da idealidade, a fase vapor é um ponto de partida lógico. Vamos começar considerando a fugacidade de substâncias puras na fase de vapor, f_i^v, e em seguida abordaremos a fugacidade do componente i em uma mistura em fase vapor, $\hat{f}_i^v$.

Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade de Gases Puros

Para usar a fugacidade na prática, a primeira etapa é identificar um estado de referência apropriado. Há uma escolha óbvia de estado de referência para os gases: uma pressão suficientemente baixa para que o gás se comporte como um gás ideal. Com esta escolha, $f_i^o \rightarrow P$ e $\varphi_i^o \rightarrow 1$. Em geral, mas nem sempre, a pressão do estado de referência é escolhida como sendo 1 bar. Lembre-se de que, devido à nossa definição de fugacidade, o estado de referência *tem* que estar à mesma temperatura que o sistema de interesse.

Podemos escrever a expressão para a fugacidade de uma substância pura i usando o estado de referência de gás ideal. Neste caso, a Equação (7.13) torna-se:

$$g_i - g_i^o \equiv RT \ln \left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}} \right] \tag{7.22}$$

em que escolhemos o seguinte estado de referência:

$$P^o = P_{\text{baixa}}$$

$$T^o = T_{\text{sis}} \tag{7.23}$$

no qual P_{baixa} representa uma pressão suficientemente baixa para o sistema se comportar como um gás ideal e T_{sis} indica a temperatura do sistema. De modo semelhante, a Equação (7.15) torna-se

$$\varphi_i^v \equiv \frac{f_i^v}{P_{\text{sis}}} \tag{7.24}$$

As pressões nas Equações (7.22) e (7.24) têm valores diferentes. O potencial químico foi substituído pela energia de Gibbs molar, pois são equivalentes para uma substância pura.

Para obter a fugacidade de um gás real, temos que ter dados disponíveis para as propriedades termodinâmicas apropriadas. Vamos utilizar três possíveis fontes de dados para gases puros:

1. Tabelas
2. Equações de estado
3. Correlações generalizadas

Cálculo do Coeficiente de Fugacidade de um Gás Puro por Meio de Tabelas

Tabelas de propriedades termodinâmicas geralmente apresentam h, s, T e P. A partir das três primeiras propriedades, é possível calcular g. Valores para todas as grandezas na Equação (7.22), menos a fugacidade, são obtidos. Portanto, podemos usar os valores dessas propriedades para calcular f_i. O Exemplo (7.1) ilustra esta metodologia.

▶ EXEMPLO 7.1
Cálculo da Fugacidade por Meio das Tabelas de Vapor

Determine a fugacidade e o coeficiente de fugacidade para vapor saturado a 1 atm.

SOLUÇÃO As tabelas de vapor fornecem os dados apropriados para a solução deste problema. A determinação da g_{H_2O} para vapor saturado a 1 atm é feita diretamente. Por exemplo, com base no Apêndice B:

$$\hat{g}_{H_2O} = \hat{h}_{H_2O} - T\hat{s}_{H_2O}$$

$$\hat{h}_{H_2O} = 2676{,}0\,\text{kJ/kg} \quad \hat{s}_{H_2O} = 7{,}3548\,\text{kJ/(kg K)} \quad T = 373{,}15\,\text{K}$$

assim,

$$\boxed{\hat{g}_{H_2O} = -68{,}44\,\text{kJ/kg}}$$

Para determinar a fugacidade, temos que escolher agora um estado de referência. Precisamos de uma pressão tão baixa quanto possível *à mesma temperatura* do sistema de interesse (100°C). Podemos encontrar esse estado nas tabelas de vapor superaquecido (Apêndice B.4). A pressão mais baixa

disponível nas tabelas de vapor é 10 kPa. Assim, para o estado de referência, escolhemos 10 kPa, 100°C:

$$\hat{g}^o_{H_2O} = \hat{h}^o_{H_2O} - T\hat{s}^o_{H_2O}$$

Substituindo os valores:

$$\hat{h}^o_{H_2O} = 2687{,}5\,\text{kJ/kg} \quad \hat{s}^o_{H_2O} = 8{,}4479\,\text{kJ/(kg K)} \quad T = 373{,}15\,\text{K}$$

$$\boxed{\hat{g}^o_{H_2O} = -464{,}83\,\text{kJ/kg}}$$

Agora, rearranjando a Equação (7.22),

$$f^v_{H_2O} = P^o_{H_2O}\exp\left[\frac{\hat{g}_{H_2O} - \hat{g}^o_{H_2O}}{RT}\right]$$

Convertendo R para unidades de massa e substituindo os valores:

$$f^v_{H_2O} = 10\,\text{kPa}\,\exp\left[\frac{-68{,}44\,\text{kJ/kg} - (-464{,}83\,\text{kJ/kg})}{8{,}314\,\text{kJ/(kmol K)}\frac{1}{18}\,\text{kmol/kg}\,373{,}15\,\text{K}}\right]$$

$$\boxed{f^v_{H_2O} = 99{,}73\,\text{kPa}}$$

Para determinar o coeficiente de fugacidade, temos que usar a pressão do sistema:

$$\varphi^v_{H_2O} = \frac{f^v_{H_2O}}{P_{sis}} = \frac{99{,}73\,\text{kPa}}{101{,}35\,\text{kPa}} = 0{,}984$$

Comentário: Mesmo com o seu momento de dipolo forte (e forças de atração associadas), o coeficiente de fugacidade da água se afasta do valor ideal menos que 2% a 1 atm. Esse resultado nos dá confiança em usar 1 bar como o estado de referência (gás ideal) para a maioria das substâncias químicas. ◀

Cálculo do Coeficiente de Fugacidade de um Gás Puro por Meio de Equações de Estado

Também podemos obter dados de propriedades termodinâmicas utilizando uma equação de estado para calcular o lado esquerdo da Equação (7.22). À temperatura constante (tal como estabelece a definição de fugacidade), podemos escrever a relação entre as propriedades fundamentais para a energia de Gibbs de uma substância pura i como:

$$dg_i = v_i dP \quad \text{a } T \text{ constante} \tag{7.25}$$

Por conseguinte, a Equação (7.22) pode ser escrita como

$$g_i - g^o_i = \int_{P_{\text{baixa}}}^{P} v_i dP = RT\ln\left[\frac{f^v_i}{P_{\text{baixa}}}\right] \tag{7.26}$$

em que integramos a Equação (7.22) do estado de referência até o estado de referência do sistema. Usamos agora uma equação de estado para relacionar v_i com P, a T constante, e obter f_i. O Exemplo 7.2 ilustra esta metodologia.

▶ EXEMPLO 7.2
Cálculo da Fugacidade por Meio da Equação de van der Waals

Determine uma expressão para a fugacidade de um gás puro utilizando a equação de estado de van der Waals.

SOLUÇÃO Começamos escrevendo a equação de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v_i - b} - \frac{a}{v_i^2} \tag{E7.2A}$$

À temperatura constante, podemos diferenciar a Equação (E7.2A) para obter

$$dP = \left[\frac{-RT}{(v_i - b)^2} + \frac{2a}{v_i^3}\right] dv_i \tag{E7.2B}$$

Substituindo a Equação (E7.2B) na Equação (7.26), temos

$$\int_{\frac{RT}{P_{\text{baixa}}}}^{v_i} \left[\frac{-v_i RT}{(v_i - b)^2} + \frac{2a}{v_i^2}\right] dv_i = RT \ln\left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}}\right]$$

Integrando o lado esquerdo, obtemos

$$\ln\left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}}\right] = -\ln\left[\frac{(v_i - b)}{\frac{RT}{P_{\text{baixa}}} - b}\right] + b\left[\frac{1}{(v_i - b)} - \frac{1}{\frac{RT}{P_{\text{baixa}}} - b}\right] - \frac{2a}{RT}\left[\frac{1}{v_i} - \frac{1}{\frac{RT}{P_{\text{baixa}}}}\right]$$

Entretanto, como $RT/P_{\text{baixa}} >> b$, podemos simplificar os denominadores em dois dos termos anteriores:

$$\ln\left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}}\right] = -\ln\left[\frac{(v_i - b)P_{\text{baixa}}}{RT}\right] + b\left[\frac{1}{(v_i - b)} - \frac{P_{\text{baixa}}}{RT}\right] - \frac{2a}{RT}\left[\frac{1}{v_i} - \frac{P_{\text{baixa}}}{RT}\right]$$

Somando $\ln(P_{\text{baixa}})$ a cada lado e em seguida fazendo $P_{\text{baixa}} \to 0$, obtemos

$$\ln\left[f_i^v\right] = -\ln\left[\frac{(v_i - b)}{RT}\right] + \frac{b}{(v_i - b)} - \frac{2a}{RTv_i}$$

Finalmente, subtraindo $\ln(P)$ de ambos os lados, obtemos

$$\boxed{\ln\left[\frac{f_i^v}{P}\right] = \ln[\varphi_i^v] = -\ln\left[\frac{(v_i - b)P}{RT}\right] + \frac{b}{(v_i - b)} - \frac{2a}{RTv_i}}$$

OUTRA ABORDAGEM Existe uma dedução matematicamente mais simples se usarmos a forma de virial da equação de van der Waals truncada no segundo termo. Como foi mostrado no Problema 4.20, a equação de van der Waals escrita na forma de virial torna-se

$$PV = n_T\left[RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P + \text{termos em } P^2, P^3, \ldots\right]$$

Lembre-se de que, para pressões moderadas, podemos truncar a expressão anterior em P. Substituindo na Equação (7.26):

$$\int_{P_{\text{baixa}}}^{P} \left[\frac{RT}{P} + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\right] dP = RT \ln\left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}}\right]$$

Integrando e rearranjando (observe que os termos na pressão de referência se cancelam):

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)P = RT \ln\left[\frac{f_i^v}{P}\right] = RT \ln \varphi_i$$

Assim, para i puro obtemos

$$\boxed{\varphi_i^v = \frac{f_i^v}{P} = \exp\left\{\left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{P}{RT}\right\}} \tag{E7.2C}$$

A equação de van der Waals não é tão precisa quanto as equações de estado cúbicas mais modernas. Entretanto, como mostra a Equação (E7.2C), ela fornece uma relação simples entre o coeficiente de fugacidade e parâmetros moleculares. Para um gás ideal $a = b = 0$, de modo que o coeficiente de fugacidade é 1, como podíamos esperar. Se as forças atrativas são maiores que as forças repulsivas, $b < a/RT$ e $\varphi_i^v < 1$; quando forças repulsivas são dominantes, $b > a/RT$ e $\varphi_i^v > 1$. Quando a temperatura aumenta, as forças atrativas tornam-se menos importantes que as forças repulsivas. ◀

Cálculo do Coeficiente de Fugacidade de um Gás Puro por Meio de Correlações Generalizadas

Conforme foi visto no Capítulo 4, podemos usar correlações generalizadas para relacionar o fator de compressibilidade com a temperatura reduzida e a pressão reduzida. No Capítulo 5, estendemos o uso de correlações generalizadas para levar em conta o comportamento não-ideal da entalpia e da entropia, utilizando funções residuais. Nesta seção, desejamos usar correlações generalizadas para obter o coeficiente de fugacidade em função da temperatura reduzida e da pressão reduzida. Assim sendo, vamos primeiramente obter uma relação entre o fator de compressibilidade, z_i, e o coeficiente de fugacidade, φ_i, para a substância pura i. Como já relacionamos z_i a T_r e P_r, torna-se imediato expressar o coeficiente de fugacidade em termos de uma correlação generalizada. Tal como nos Capítulos 4 e 5, apresentamos resultados com um termo de fluido simples e um termo de correção, baseado na equação de estado de Lee-Kesler.

Pela definição de fugacidade temos

$$g_i - g_i^o = \int_{P_{\text{baixa}}}^{P} v_i \mathrm{d}P = RT \ln \left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}} \right] \tag{7.27}$$

Pode-se reescrever a Equação (7.27) dividindo-a por RT e subtraindo $\int_{P_{\text{baixa}}}^{P} (1/P)\mathrm{d}P$ de cada um dos lados:

$$\int_{P_{\text{baixa}}}^{P} \frac{v_i}{RT} \mathrm{d}P - \int_{P_{\text{baixa}}}^{P} \frac{1}{P} \mathrm{d}P = \ln \left[\frac{f_i^v}{P_{\text{baixa}}} \right] - \int_{P_{\text{baixa}}}^{P} \frac{1}{P} \mathrm{d}P \tag{7.28}$$

Combinando as integrais no lado esquerdo, integrando e reescrevendo os termos logarítmicos do lado direito, temos

$$\int_{P_{\text{baixa}}}^{P} \left[\frac{v_i}{RT} - \frac{1}{P} \right] \mathrm{d}P = \ln \left[\frac{f_i^v}{P} \right] = \ln \varphi_i^v \tag{7.29}$$

Expressando a Equação (7.29) em termos do fator de compressibilidade, obtemos

$$\boxed{\ln \varphi_i^v = \int_{P_{\text{ideal}}}^{P} [z_i - 1] \frac{\mathrm{d}P}{P}} \tag{7.30}$$

ou, em termos de variáveis reduzidas,

$$\boxed{\ln \varphi_i^v = \int_{P_{r,\text{ideal}}}^{P_r} [z_i - 1] \frac{\mathrm{d}P_r}{P_r}} \tag{7.31}$$

Como vimos no Capítulo 4, existem gráficos/tabelas para o fator de compressibilidade em função das variáveis reduzidas, T_r e P_r. É fácil, a princípio, integrar graficamente o lado direito da Equação (7.31) e obter tabelas/gráficos para o coeficiente de fugacidade em termos de coordenadas reduzidas. Como alternativa, podemos integrar analiticamente a Equação (7.31) utilizando uma equação de estado apropriada. As Figuras 7.1 e 7.2 mostram valores para o termo de fluido simples $\log\varphi^{(0)}$ e o termo de correção $\log\varphi^{(1)}$, respectivamente, dados pela equação de estado de Lee-Kesler. Uma vez determinada a temperatura reduzida e a pressão reduzida para um determinado sistema, podemos usar a expressão

$$\log \varphi_i = \log \varphi^{(0)} + \omega \log \varphi^{(1)} \tag{7.32}$$

para obter φ_i. Esses mesmos dados estão disponíveis em forma de tabela no Apêndice C (Tabelas C.7 e C.8). A expressão que foi usada para gerar esses valores é apresentada no Apêndice E.

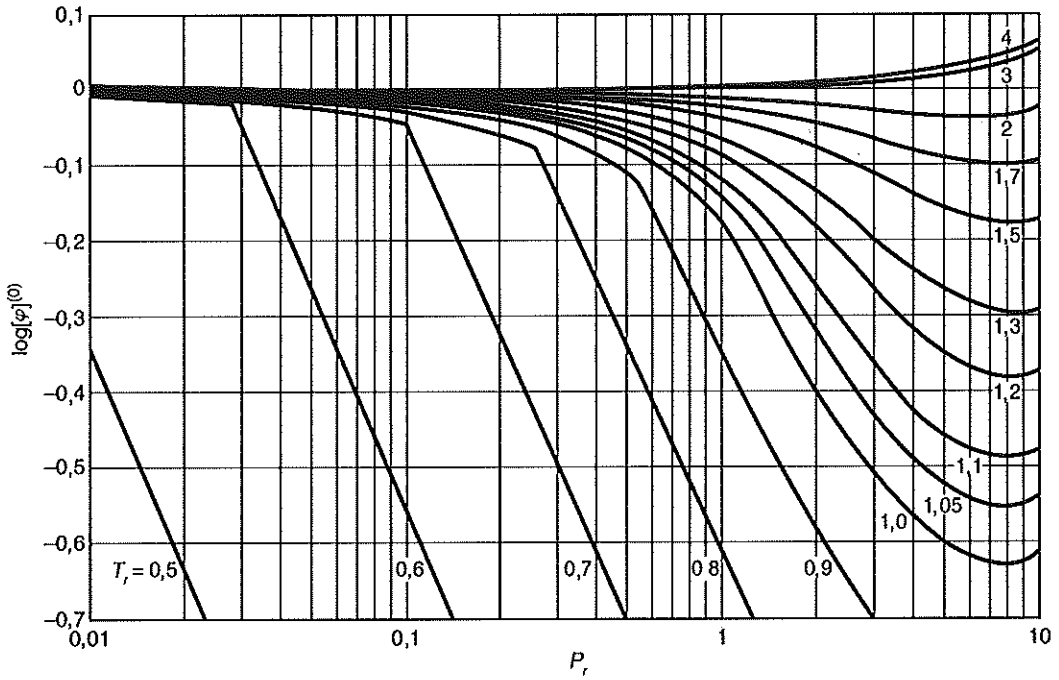


Figura 7.1 Correlação de estados correspondentes para o coeficiente de fugacidade em coordenadas reduzidas — termo de fluido simples. Baseado na equação de estado de Lee-Kesler.

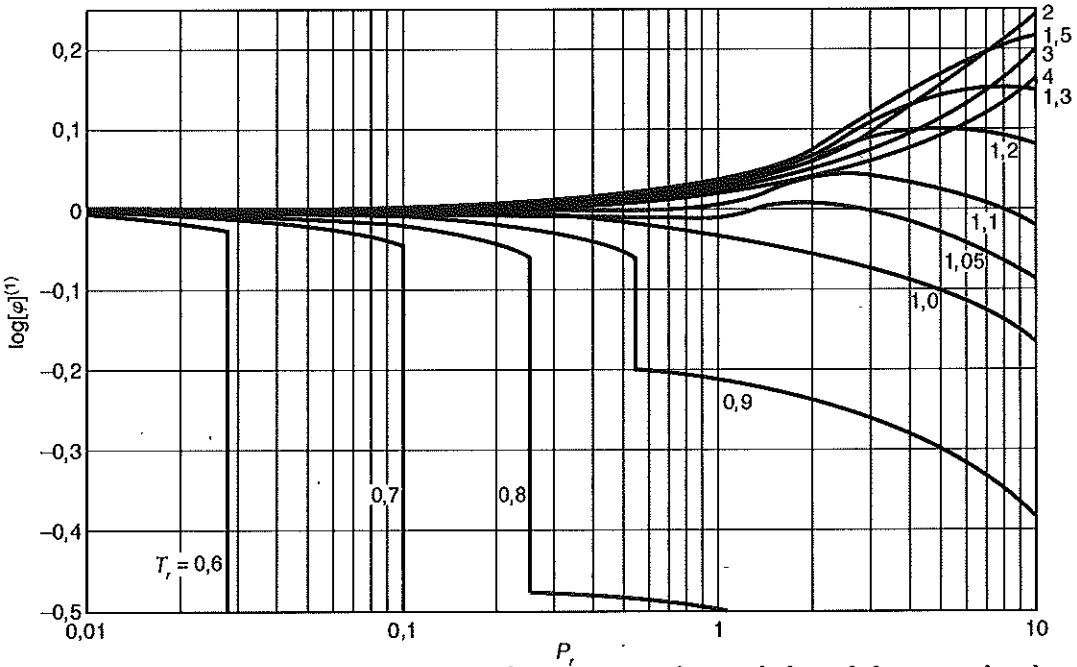


Figura 7.2 Correlação de estados correspondentes para o coeficiente de fugacidade em coordenadas reduzidas — termo de correção. Baseado na equação de estado de Lee-Kesler.

▶ EXEMPLO 7.3
Cálculo da Fugacidade por Meio de Correlações Generalizadas

Determine a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do etano, a uma pressão de 50 bar e uma temperatura de 25°C, usando correlações generalizadas.

SOLUÇÃO Começamos pela determinação de P_r e T_r:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{50\,\text{bar}}{48{,}7\,\text{bar}} = 1{,}03 \qquad \text{e} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298{,}2\,\text{K}}{305{,}5\,\text{K}} = 0{,}98 \qquad \omega = 0{,}099$$

em que as propriedades críticas e o fator acêntrico foram obtidos do Apêndice A.1. Usando as Tabelas C.7 e C.8:

	$\log \varphi^{(0)}$		$\log \varphi^{(1)}$	
	P_r		P_r	
T_r	1	1,1	1	1,1
0,98	−0,206	−0,240	−0,059	−0,062

por interpolação linear, obtém-se

$$\log \varphi^{(0)} = -0{,}206 + \frac{0{,}03}{0{,}1}(-0{,}240 + 0{,}206) = -0{,}216$$

e

$$\log \varphi^{(1)} = -0{,}059 + \frac{0{,}03}{0{,}1}(-0{,}062 + 0{,}059) = -0{,}060$$

Assim,

$$\log \varphi_{et} = \log \varphi^{(0)} + \omega \log \varphi^{(1)} = -0{,}222$$

Logo,

$$\varphi_{et} = 0{,}60$$

e

$$f_{et} = \varphi_{et} P = 0{,}60 \times 50 = 30[\text{bar}]$$

Neste caso, existem desvios significativos da idealidade. Como $\varphi_{et} < 1$, consideramos que as forças atrativas predominam. Este resultado era esperado uma vez que o sistema está próximo do ponto crítico do etano, no qual as interações intermoleculares são importantes. ◀

Fugacidade e Coeficiente de Fugacidade do Componente *i* em uma Mistura de Gases

Estenderemos agora a nossa discussão de fugacidade em fase gasosa para misturas. Além da temperatura e da pressão, a fugacidade do componente *i* depende dos *outros* componentes que estão presentes na mistura. Em uma mistura, deve-se considerar a natureza química das interações entre o componente *i* e *todos* os outros componentes na mistura. Em outras palavras, a fugacidade e o coeficiente de fugacidade em uma mistura são funções da composição da mistura. Pode-se reescrever a Equação (7.9) para indicar essa dependência da seguinte maneira:

$$\hat{f}_i^v(T, P, n_1, n_2, \ldots n_m) = y_i \hat{\varphi}_i^v(T, P, n_1, n_2, \ldots n_m) P \tag{7.33}$$

Lembre-se de que incluímos o acento circunflexo na fugacidade e no coeficiente de fugacidade para indicar um componente *i* em uma mistura.

Para ilustrar a importância, em nossos cálculos, das interações entre os diferentes componentes em uma mistura, vamos comparar as misturas binárias de (1) etano-cianeto de metila e (2) etano-propano, às mesmas temperatura e pressão. A fugacidade e o coeficiente de fugacidade do etano não dependem somente da temperatura e da pressão do sistema, mas também da natureza das outras substâncias que constituem a mistura. Cianeto de metila e propano são aproximadamente do mesmo tamanho, com massas moleculares de 41 e 44 g/mol, respectivamente. Entretanto, a natureza das suas forças atrativas é muito diferente. O cianeto de metila tem um dipolo forte. Conseqüentemente, esperamos que as possíveis interações no sistema etano-cianeto de metila sejam muito diferentes das interações do etano com uma molécula apolar de propano. No primeiro sistema, o etano romperá as interações dipolo-dipolo das moléculas de cianeto de metila. Por outro lado, as forças atrativas no sistema etano-propano consistem exclusivamente em interações de London, de modo que as interações entre espécies iguais são muito semelhantes às interações entre espécies distintas. Os coeficientes de fugacidade do etano, calculados por meio da equação de estado de Redlich-Kwong, para as duas misturas a 50 bar e 550 K, são mostrados na Figura 7.3, em forma de um gráfico *contra* a fração molar do etano. Em breve veremos como fazer esse cál-

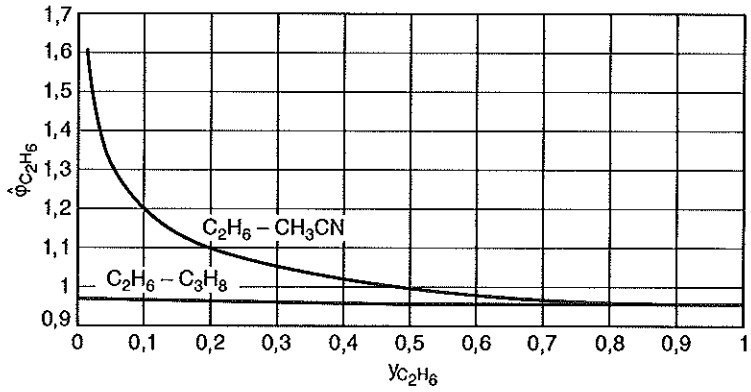


Figura 7.3 Coeficiente de fugacidade do C_2H_6 em CH_3CN e em C_3H_8 calculado por meio da equação de estado de Redlich-Kwong.

culo. Observe que, *à mesma temperatura, pressão e fração molar de etano*, o desvio da condição ideal do etano em cianeto de metila é maior do que quando o etano está misturado com propano. Além disso, as diferenças entre os dois sistemas binários tornam-se mais pronunciadas em pequenas frações molares de etano, nas quais uma molécula de etano tem maior probabilidade de interagir com o outro componente da mistura. Na verdade, a composição química da mistura é o principal fator na determinação do valor do coeficiente de fugacidade de um componente *i*.

A seguir estudaremos como calcular a fugacidade e o coeficiente de fugacidade de um determinado componente em uma mistura. Da mesma forma que para a substância pura, é importante definir um estado de referência apropriado para se calcular a fugacidade de misturas em fase vapor. Escolhemos uma pressão suficientemente baixa, P_{baixa}, de modo que a mistura se comporta como um gás ideal. Novamente, devido à maneira como definimos a fugacidade, a temperatura de referência é a do sistema de interesse, T_{sis}. Para especificar por completo o estado de referência para uma mistura, temos que especificar também a sua composição. Verifica-se ser conveniente especificar a composição do estado de referência como sendo a composição do sistema, $n_{i,\text{sis}}$.Veremos, em breve, o motivo da escolha dessa composição. Em suma, o estado de referência para uma mistura é:

$$\begin{aligned} P^o &= P_{\text{baixa}} \\ T^o &= T_{\text{sis}} \\ n_i^o &= n_{i,\text{sis}} \end{aligned} \tag{7.34}$$

Por definição, a fugacidade para esse estado de referência é idêntica à pressão parcial no estado de referência, $\hat{f}_i^o = p_i^o = y_{i,\text{sis}} P_{\text{baixa}}$. Vamos considerar, agora, cada um dos métodos discutidos anteriormente para substâncias puras para ver se é possível aplicá-los a misturas.

Cálculo do Coeficiente de Fugacidade de uma Mistura de Gases por Meio de Tabelas

Tabelas para as propriedades termodinâmicas de mistura não são comuns, de modo que não podemos utilizar esta abordagem.

Cálculo do Coeficiente de Fugacidade de uma Mistura de Gases por Meio de Equações de Estado

Para que possamos utilizar uma equação de estado para calcular a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do componente *i* em uma mistura, precisamos descrever o comportamento das propriedades *PvT* de uma mistura. Ao contrário das substâncias puras, existem poucos dados disponíveis para misturas. Portanto, nossa abordagem é baseada no uso de regras de mistura tais como as apresentadas na Seção 4.5. Entretanto, lembre-se de que a justificativa teórica para regras de mistura é limitada.

Começamos pela introdução do estado de referência na Equação (7.7), obtendo

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^v}{p_i^o} \right] \tag{7.35}$$

em que a temperatura do estado de referência é fixada (pela definição de fugacidade) como sendo a temperatura da mistura e escolhemos a composição do estado de referência como sendo a mesma da mistura. Para podermos relacionar a Equação (7.35) a uma equação de estado, precisamos aplicar a rede termodinâmica. Usando a expressão da derivada parcial dada pela Equação (6.78), temos

$$\mu_i - \mu_i^o = \int_{P_{\text{baixa}}}^{P} \overline{V}_i dP = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^v}{y_i P_{\text{baixa}}} \right] \tag{7.36}$$

Caso tenhamos uma equação de estado explícita em volume, podemos determinar o volume parcial molar diretamente, como no Exemplo 6.9, e depois integrá-lo para determinar a fugacidade.

Muitas equações de estado são explícitas em P, mas não em V (como as equações cúbicas discutidas na Seção 4.3), de modo que é conveniente tentar reescrever o segundo termo da Equação (7.36) em termos de uma derivada em P. Lembrando da definição de uma propriedade parcial molar, temos:

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \tag{7.37}$$

Pela regra cíclica, a T constante,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial P} \right)_{T,V} = -1 \tag{7.38}$$

Podemos ver agora por que é tão conveniente escolher composições idênticas para o sistema e para o estado de referência. Com esta escolha, a integral na Equação (7.36) é realizada com n_i constante. Uma vez que T e n_i são mantidos constantes, podemos substituir a segunda derivada parcial na Equação (7.38) por uma derivada total. Em conseqüência, podemos rearrumar a Equação (7.38), obtendo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P} dP = - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} dV \tag{7.39}$$

Substituindo a Equação (7.39) na Equação (7.36), temos

$$RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^v}{y_i P_{\text{baixa}}} \right] = - \int_{\left(\frac{yRT}{P_{\text{baixa}}} \right)}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dV \tag{7.40}$$

A Equação (7.40) nos permite calcular a fugacidade quando tivermos uma equação de estado explícita em P.

Para obtermos a derivada de uma equação de estado explícita em pressão (por exemplo, cúbica), para usar na Equação (7.40), precisamos de regras de mistura apropriadas. Lembremos, por exemplo, que a equação de van der Waals é dada por

$$P = \frac{RT}{v - b_{\text{mis}}} - \frac{a_{\text{mis}}}{v^2} \tag{7.41}$$

Como as constantes de van der Waals, a_{mis} e b_{mis}, dependem da composição, é necessário que tenhamos uma expressão para a dependência desses parâmetros com a composição (lembre-se da discussão sobre regras de mistura no Capítulo 4). Infelizmente, essas expressões não podem ser obtidas rigorosamente a partir de uma teoria molecular, de modo que temos que "postular" uma regra de mistura apropriada. A nossa melhor "suposição" tenta combi-

nar argumentos moleculares qualitativos com uma simplicidade matemática. Escolhas comuns são aquelas em que o parâmetro associado à "força", a, representa a força de atração entre pares binários de moléculas (interações de dois corpos), de modo que

$$a_{\text{mis}} = \sum\sum y_i y_j a_{ij} \tag{7.42}$$

em que

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}} \tag{7.43}$$

Nesta interpretação, a_{ii} representa a atração entre moléculas iguais do tipo i, enquanto a_{ij} representa a interação entre uma molécula de i e uma molécula de j, interações "distintas". Quando se dispõe de dados mais completos, em geral se utiliza um parâmetro ajustável empírico, k_{ij}, para se obter uma representação melhor:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}) \tag{7.44}$$

Para o parâmetro associado ao "tamanho", é matematicamente mais conveniente calcular a média dos volumes moleculares:

$$b_{\text{mis}} = \sum y_i b_i \tag{7.45}$$

Como esta expressão ficaria se calculássemos a média dos diâmetros moleculares?

No Exemplo 7.4, vamos obter as expressões para a fugacidade e o coeficiente de fugacidade em uma mistura binária usando a equação de estado de van der Waals e as regras de mistura de van der Waals. Os resultados podem ser comparados com os do Exemplo 7.2, em que usamos a mesma equação de estado para obter essas expressões para uma substância pura.

▶ EXEMPLO 7.4
Fugacidade de uma Mistura por Meio da Equação de van der Waals

Considere uma mistura binária gasosa composta das substâncias a e b. Obtenha uma expressão para a fugacidade do componente a dada pela equação de estado de van der Waals. Aplique as regras de mistura dadas pelas Equações (7.42), (7.43) e (7.45).

SOLUÇÃO Vamos começar escrevendo a Equação (7.40) para o componente a em uma mistura de a e b:

$$RT \ln\left[\frac{\hat{f}_a^v}{y_a P_{\text{baixa}}}\right] = -\int_{\left(\frac{n_T RT}{P_{\text{baixa}}}\right)}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial n_a}\right)_{V,T,n_b} \text{dV} \tag{E7.4A}$$

Para uma mistura binária, a equação de van der Waals pode ser escrita como

$$P = \frac{RT(n_a + n_b)}{V - (n_a b_a + n_b b_b)} - \frac{n_a^2 a_a + 2n_a n_b \sqrt{a_a a_b} + n_b^2 a_b}{V^2} \tag{E7.4B}$$

na qual foram usadas as seguintes expressões:

$$a_{\text{mis}} = y_a^2 a_a + 2y_a y_b \sqrt{a_a a_b} + y_b^2 a_b$$

$$b_{\text{mis}} = y_a b_a + y_b b_b$$

e

$$n_T = n_a + n_b$$

Derivando a Equação (E7.4B), temos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_a}\right)_{T,V,n_b} = \frac{RT}{V - (n_a b_a + n_b b_b)} + \frac{b_a RT(n_a + n_b)}{[V - (n_a b_a + n_b b_b)]^2} - \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b})}{V^2} \tag{E7.4C}$$

Substituindo a Equação (E7.4C) na Equação (E7.4A) e integrando, obtemos

$$\ln\left[\frac{\hat{f}_a^v}{y_a P_{\text{baixa}}}\right] = -\ln\left[\frac{V - n_T b_{\text{mis}}}{\left(\frac{n_T RT}{P_{\text{baixa}}}\right) - n_T b_{\text{mis}}}\right] + \frac{b_a(n_a + n_b)}{[V - n_T b_{\text{mis}}]} - \frac{b_a(n_a + n_b)}{\left[\left(\frac{n_T RT}{P_{\text{baixa}}}\right) - n_T b_{\text{mis}}\right]}$$

$$- \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b})}{RTV} + \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b})}{RT\left(\frac{n_T RT}{P_{\text{baixa}}}\right)}$$

Entretanto, como $RT/P_{\text{baixa}} >> b_{\text{mis}}$, podemos simplificar os denominadores em dois dos termos anteriores. Adicionando $\ln(P_{\text{baixa}})$ a cada lado, simplificando e fazendo $P_{\text{baixa}} \to 0$, obtemos:

$$\ln\left[\frac{\hat{f}_a^v}{y_a}\right] = -\ln\left[\frac{(V - n_T b_{\text{mis}})}{n_T RT}\right] + \frac{b_a(n_a + n_b)}{[V - n_T b_{\text{mis}}]} - \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b})}{RTV}$$

A subtração de $\ln(P)$ de ambos os lados leva a

$$\boxed{\ln\left[\frac{\hat{f}_a^v}{y_a P}\right] = \ln\left[\hat{\varphi}_a^v\right] = -\ln\frac{P(v - b_{\text{mis}})}{RT} + \frac{b_a}{[v - b_{\text{mis}}]} - \frac{2(y_a a_a + y_b\sqrt{a_a a_b})}{RTv}}$$

OUTRA ABORDAGEM Podemos usar a forma virial da equação de van der Waals truncada no segundo termo como no Exemplo (7.2):

$$PV = n_T\left[RT + \left(b_{\text{mis}} - \frac{a_{\text{mis}}}{RT}\right)P + \text{termos em } P^2, P^3, \ldots\right] \qquad \text{(E7.4D)}$$

Lembre-se de que esta expressão é válida para pressões moderadas. Derivando a Equação (E7.4D), temos

$$\overline{V}_a = \frac{RT}{P} + \left(b_a - \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b}) - n_T a_{\text{mis}}}{n_T RT}\right) \qquad \text{(E7.4E)}$$

Temos agora que substituir a Equação (E7.4E) na Equação (7.36) e integrar:

$$\int_{P_{\text{baixa}}}^{P}\left[\frac{RT}{P} + \left(b_a - \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b}) - n_T a_{\text{mis}}}{n_T RT}\right)\right]dP = RT\ln\left[\frac{\hat{f}_a^v}{y_a P_{\text{baixa}}}\right]$$

assim,
$$RT\ln\frac{P}{P_{\text{baixa}}} + \int_{P_{\text{baixa}}}^{P}\left(b_a - \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b}) - n_T a_{\text{mis}}}{n_T RT}\right)dP = RT\ln\left[\frac{\hat{f}_a^v}{y_a P_{\text{baixa}}}\right]$$

Rearranjando:

$$\int_{P_{\text{baixa}}}^{P}\left(b_a - \frac{2(n_a a_a + n_b\sqrt{a_a a_b}) - n_T a_{\text{mis}}}{n_T RT}\right)dP = RT\ln\left[\frac{\hat{f}_a^v}{y_a P}\right] = RT\ln\hat{\varphi}_a^v$$

Integrando e rearrumando, obtemos

$$\hat{\varphi}_a^v = \frac{\hat{f}_a^v}{y_a P} = \exp\left\{\left(b_a - \frac{a_a}{RT}\right)\frac{P}{RT}\right\}\exp\left\{\frac{(\sqrt{a_a} - \sqrt{a_b})^2 y_b^2 P}{(RT)^2}\right\} \qquad \text{(E7.4F)}$$

A partir do Exemplo 7.2, o primeiro termo exponencial é igual ao termo do coeficiente de fugacidade de uma substância pura, de modo que a Equação (E7.4F) se torna

$$\boxed{\hat{f}_a^v = y_a f_a^v \exp\left\{\frac{(\sqrt{a_a} - \sqrt{a_b})^2 y_b^2 P}{(RT)^2}\right\}} \qquad \text{(E7.4G)}$$

Mais uma vez, a equação de van der Waals nos fornece uma indicação sobre a relação entre o coeficiente de fugacidade e os parâmetros moleculares. Se as forças intermoleculares entre os componentes a e b são idênticas, a exponencial restante na Equação (E7.4G) torna-se 1, e obtemos:

$$\hat{f}_a^v = y_a f_a^v$$

ou
$$\hat{\varphi}_a^v = \varphi_a^v$$

Esta aproximação é conhecida como regra de Lewis da fugacidade, e será discutida em mais detalhe a seguir. ◀

Cálculo do Coeficiente de Fugacidade de uma Mistura Gasosa por Meio de Correlações Generalizadas

Quando usamos correlações generalizadas, podemos aplicar a mesma abordagem utilizada para substâncias puras, mas também precisamos de regras de mistura. As mesmas considerações feitas no contexto das equações de estado aplicam-se à precisão das regras de mistura. Uma abordagem comum é definir a mistura como um "pseudo"-fluido com propriedades "pseudocríticas (pc)" correspondentes. As expressões mais comuns que relacionam as propriedades críticas de substâncias puras e as propriedades pseudocríticas são dadas pelas regras de Kay:

$$T_{\text{pc}} = \sum y_i T_{c,i} \tag{7.46}$$

$$P_{\text{pc}} = \sum y_i P_{c,i} \tag{7.47}$$

$$\omega_{\text{mis}} = \sum y_i \omega_i \tag{7.48}$$

Muitas outras expressões também foram propostas. Uma vez que uma temperatura pseudocrítica, uma pressão pseudocrítica e um fator acêntrico tenham sido definidos, a mesma abordagem que foi descrita para substâncias puras é usada para o nosso fluido pseudocrítico. Assim,

$$\log \varphi = \log \varphi^{(0)} + \omega_{\text{mis}} \log \varphi^{(1)} \tag{7.49}$$

Esta abordagem é limitada ao cálculo do coeficiente de fugacidade total da solução, conforme dado pela Equação (7.12), não permitindo o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente i em uma mistura.

▶ EXEMPLO 7.5
Fugacidade de uma Mistura por Meio de Correlações Generalizadas

Determine a fugacidade e o coeficiente de fugacidade de uma mistura de 20% de etano em propano, a uma pressão de 50 bar e uma temperatura de 25°C, usando correlações generalizadas.

SOLUÇÃO Vamos iniciar utilizando as Equações (7.46), (7.47) e (7.48):

$$T_{\text{pc}} = y_{\text{et}} T_{c\,\text{et}} + y_{\text{pro}} T_{c,\text{pro}} = 0{,}2 \times 305{,}5 + 0{,}8 \times 370{,}0 = 357{,}1\ [\text{K}]$$

$$P_{\text{pc}} = y_{\text{et}} P_{c,\text{et}} + y_{\text{pro}} P_{c,\text{pro}} = 0{,}2 \times 48{,}7 + 0{,}8 \times 42{,}4 = 43{,}7\ [\text{bar}]$$

$$\omega_{\text{mis}} = y_{\text{et}} \omega_{\text{et}} + y_{\text{pro}} \omega_{\text{pro}} = 0{,}2 \times 0{,}099 + 0{,}8 \times 0{,}153 = 0{,}142$$

em que as propriedades críticas e o fator acêntrico foram obtidos do Apêndice A.1. Conseqüentemente, para P_r e T_r obtemos

$$P_r = \frac{P}{P_{\text{pc}}} = \frac{50\ \text{bar}}{43{,}7\ \text{bar}} = 1{,}14 \qquad \text{e} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298{,}2\ \text{K}}{357{,}1\ \text{K}} = 0{,}83$$

A partir das Tabelas C.7 e C.8,

	$\log \varphi^{(0)}$		$\log \varphi^{(1)}$	
	P_r		P_r	
T_r	1,1	1,2	1,1	1,2
0,80	−0,645	−0,684	−0,501	−0,504
0,83	**−0,566**	**−0,600**	**−0,405**	**−0,407**
0,85	−0,513	−0,544	−0,341	−0,343

Por interpolação linear dupla (sendo a primeira interpolação apresentada na tabela),

$$\log \varphi^{(0)} = -0{,}566 + \frac{0{,}04}{0{,}1}(-0{,}600 + 0{,}566) = -0{,}579$$

$$\log \varphi^{(1)} = -0{,}405 + \frac{0{,}04}{0{,}1}(-0{,}407 + 0{,}405) = -0{,}406$$

Assim,
$$\log \varphi = \log \varphi^{(0)} + \omega_{\text{mis}} \log \varphi^{(1)} = -0{,}637$$

Logo,
$$\varphi = 0{,}23$$

e
$$f = \varphi P = 0{,}23 \times 50 = 11{,}5\,[\text{bar}]$$ ◀

A Regra de Lewis da Fugacidade

Como vimos anteriormente, o coeficiente de fugacidade (ou a fugacidade) não depende apenas de T e P, mas também da composição (natureza química) de todos os componentes da mistura. Em geral, escrevemos a fugacidade do componente i na mistura como

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\varphi}_i P \tag{7.50}$$

Como mostra o Exemplo 7.4, em alguns casos podemos aproximar o coeficiente de fugacidade do componente i em uma mistura pelo seu coeficiente de fugacidade como substância pura. Essa aproximação é conhecida como regra de Lewis da fugacidade. Esta aproximação simplifica muito os cálculos, uma vez que o coeficiente de fugacidade de uma substância pura não depende dos outros componentes da mistura, mas somente de T e P (por exemplo, compare a complexidade dos Exemplos 7.2 e 7.4). A regra de Lewis da fugacidade pode ser escrita como

$$\hat{\varphi}_i^v = \varphi_i^v \tag{7.51}$$

Se utilizarmos a regra de Lewis da fugacidade, a Equação (7.50) pode ser simplificada para

$$\hat{f}_i^v = y_i \varphi_i^v P \tag{7.52}$$

ou
$$\hat{f}_i^v = y_i f_i \tag{7.53}$$

em que a Equação (7.15) foi utilizada.

Quando a regra de Lewis da fugacidade pode ser considerada uma boa aproximação? Para termos alguma indicação de como responder a esta pergunta, podemos nos basear na expressão desenvolvida no Exemplo 7.4 para uma mistura binária dos componentes a e b, obtida pela utilização da equação de estado e da regra de mistura de van der Waals. A fugacidade do componente a é dada por

$$\hat{f}_a^v = y_a f_a^v \exp\left\{\frac{(\sqrt{a_a} - \sqrt{a_b})^2 y_b^2 P}{(RT)^2}\right\} \tag{7.54}$$

A regra de Lewis da fugacidade é uma boa aproximação quando o termo na exponencial é pequeno. Esta condição é válida quando pelo menos uma destas condições é verdadeira:

1. A pressão é baixa ou a temperatura é alta. Esta condição corresponde a um gás ideal.
2. O componente a está presente em grande excesso (y_b é pequeno).
3. A natureza química do componente a é semelhante à dos demais componentes ($a_a \approx a_b$).

Estes critérios são, de modo geral, verdadeiros; não se limitam à equação de van der Waals ou a misturas binárias, condições para as quais a Equação (7.54) foi obtida.[2] Por exemplo,

[2]Esta análise ilustra o uso de modelos para cálculos de engenharia obtidos a partir de princípios físicos. Embora tenha suas limitações quantitativas, a equação de van der Waals nos proporciona uma valiosa diretriz conceitual na aplicação da regra de Lewis da fugacidade. Mesmo que usássemos uma equação de estado mais precisa para representar o comportamento dos componentes em uma mistura, esta análise nos diz quando necessitamos usar um cálculo mais complicado e quando este não será necessário.

comparando novamente as duas misturas binárias — (1) etano-cianeto de metila e (2) etano-propano — não deveríamos esperar que a primeira mistura seguisse a regra de Lewis da fugacidade em todas as composições, uma vez que as substâncias são quimicamente diferentes. Por outro lado, etano e propano são semelhantes e poderíamos esperar que esta mistura pudesse ser adequadamente representada pela aproximação de Lewis para a fugacidade. A Figura 7.3 permite a verificação desta suposição.

Propriedades de Mistura para Gases Ideais

O gás ideal fornece o estado de referência para a fase vapor. Para efetuar a nossa discussão de estados de referência para a fase líquida, vamos rever as propriedades de mistura de um gás ideal, tal como discutimos na Seção 6.3. Lembre-se de que uma propriedade de mistura é definida como a diferença entre a propriedade total da solução e a soma das propriedades das substâncias puras que constituem a mistura, ponderadas pela quantidade de cada componente presente na mistura:

$$\Delta k_{\text{mis}} = k - \sum y_i k_i = \sum y_i (\overline{K}_i - k_i) \tag{7.55}$$

Desejamos determinar Δv_{mis}, Δh_{mis}, Δs_{mis}, Δg_{mis} para um gás ideal. Representaremos este caso com o índice superior "ideal". Na aproximação de gás ideal, as substâncias químicas não ocupam volume e não apresentam qualquer força intermolecular. Portanto,

$$\Delta v_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \qquad \text{Lei de Amagat} \tag{7.56}$$

$$\Delta h_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \tag{7.57}$$

Entretanto, haverá uma variação de entropia de mistura positiva, uma vez que a mistura de gases ideais apresenta mais configurações (ou seja, é mais aleatória) que as substâncias puras separadas. A expressão para a entropia de mistura de um gás ideal é dada pela Equação (6.48):

$$\Delta s_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = -R \sum y_i \ln y_i \tag{7.58}$$

Veja o Exemplo 6.8 para a dedução desta equação para o caso de uma mistura binária. Para a determinação da energia de Gibbs de mistura, aplicamos a sua definição. À temperatura constante,

$$\Delta g_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = \Delta h_{\text{mis}}^{\text{ideal}} - T\Delta s_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = RT \sum y_i \ln y_i \tag{7.59}$$

A Figura 7.4 mostra a energia de Gibbs dos gases ideais a e b. A curva 1 corresponde ao valor de g para uma determinada composição de mistura, quando os dois gases existem separadamente como substâncias puras, enquanto a curva 2 corresponde ao valor de g na mistura. A diminuição de g quando ocorre a mistura entre a e b é devida à energia de Gibbs

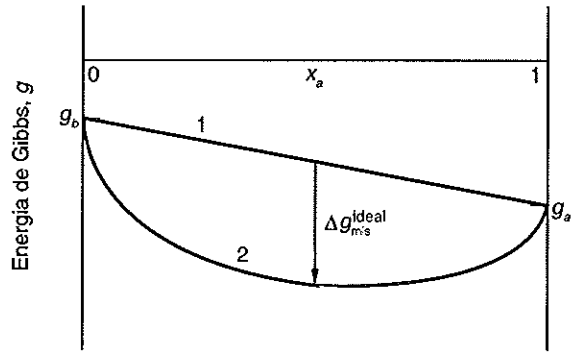


Figura 7.4 Energia de Gibbs dos gases ideais a e b. A curva 1 corresponde ao valor de g para uma determinada composição dos dois gases quando estão separados, enquanto a curva 2 corresponde à diminuição de g quando a e b se misturam, devido à energia de Gibbs de mistura.

de mistura, Δg_{mis}. Observe que a energia de Gibbs de mistura é sempre menor que a média ponderada das substâncias puras. Assim, dois gases ideais podem diminuir as suas energias de Gibbs ao se misturarem; isto indica que o processo de mistura ocorre espontaneamente.

Por outro lado, podemos calcular a energia de Gibbs de mistura de gases ideais a partir da definição de fugacidade, dada pela Equação (7.7). Consideremos a aplicação desta equação ao componente i, no qual escolhemos como um estado de referência as substâncias puras à mesma T e P da mistura. Como temos uma mistura de gases ideais, a fugacidade na mistura é igual à pressão parcial, enquanto a fugacidade de i puro é igual à pressão total. Aplicando a definição de fugacidade, Equação (7.7), obtemos

$$\mu_i^{\text{ideal}} - g_i = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i}\right] = RT \ln \left[\frac{p_i}{P}\right] = RT \ln y_i \tag{7.60}$$

A partir da Equação (7.55), temos

$$\Delta g_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = g - \sum y_i g_i = \sum y_i (\overline{G}_i - g_i) = \sum y_i (\mu_i - g_i) \tag{7.61}$$

Substituindo a Equação (7.60) na Equação (7.61), obtemos

$$\Delta g_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = RT \sum y_i \ln y_i \tag{7.62}$$

A Equação (7.62) é idêntica à Equação (7.59). Novamente, vemos que em termodinâmica existem muitos caminhos que podem levar a um mesmo destino.

▶ 7.4 FUGACIDADE NA FASE LÍQUIDA

Nesta seção, vamos estudar como podemos calcular a fugacidade em fase líquida. Com esse objetivo, desenvolveremos um estado de referência apropriado para a fase líquida, a solução ideal e, em seguida, faremos a correção para o comportamento real por meio do coeficiente de atividade. Depois, apresentaremos diferentes modelos empíricos capazes de correlacionar dados experimentais de maneira eficaz. A metodologia desenvolvida nesta seção também pode ser aplicada aos sólidos. Por fim, será discutida outra abordagem para se calcular a fugacidade de líquidos por meio de equações de estado PvT. Esta última abordagem é semelhante àquela usada para a fase vapor na Seção 7.3.

Estados de Referência para a Fase Líquida

Na fase líquida, da mesma maneira que na fase vapor, precisamos escolher um estado de referência adequado, com um correspondente potencial químico de referência e uma fugacidade de referência para completar a definição dada pela Equação (7.7). Fazemos, então, a correção para a diferença entre a fase de referência e o sistema real. Porém, embora exista uma referência óbvia para o caso dos gases — o gás ideal —, não há uma escolha única adequada para a fase líquida. Existem duas escolhas comuns para o estado de referência: (1) a regra de Lewis/Randall e (2) a lei de Henry. A escolha do estado de referência em geral depende do sistema. Esses dois estados de referência são casos limites resultantes de uma idealização natural para as fases condensadas: a solução ideal.

A Solução Ideal

Desejamos definir um estado de referência para a fase líquida em relação ao qual possamos comparar a fugacidade de um líquido real. Logo, precisamos de alguma coisa análoga ao que o gás ideal representou para os gases reais. Para os líquidos, no entanto, não podemos extrapolar a partir de um estado em que não há interação intermolecular, como fizemos para os gases ao considerarmos a pressão zero. Na verdade, é a existência das forças intermoleculares que torna possível a ocorrência de fases condensadas; sem essas forças, só existiria uma fase gasosa entropicamente favorecida. Portanto, vamos escolher uma **solução ideal** como estado de referência. Uma solução ideal pode ser definida de várias maneiras. Em nível macroscópico, uma solução é ideal quando todas as regras de mistura são iguais às de um gás

ideal. De forma análoga às Equações (7.56) a (7.59), uma solução ideal é caracterizada pelas seguintes regras de mistura:

$$\Delta v_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \tag{7.63}$$

$$\Delta h_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \tag{7.64}$$

$$\Delta s_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = -R \sum x_i \ln x_i \tag{7.65}$$

$$\Delta g_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = RT \sum x_i \ln x_i \tag{7.66}$$

Em analogia com a Equação (7.60) para um gás ideal, para uma solução ideal é preciso que a seguinte relação se mantenha:

$$\mu_i^{\text{ideal}} - g_i^{\text{ideal}} = RT \ln x_i = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i^{\text{ideal}}}{f_i^{\text{ideal}}} \right] \tag{7.67}$$

A Equação (7.67) tem conseqüências interessantes. Para esta equação ser verdadeira, a fugacidade de uma solução ideal tem que apresentar uma dependência linear entre a fração molar e a fugacidade da substância pura:

$$\boxed{\hat{f}_i^{\text{ideal}} = x_i f_i^{\text{ideal}}} \tag{7.68}$$

Esta expressão é idêntica à regra de Lewis da fugacidade [Equação (7.53)]. Lembre-se de que uma substância obedece à regra de Lewis da fugacidade se todas as forças intermoleculares forem iguais.

Em nível molecular, definimos uma solução como ideal quando os potenciais intermoleculares são os *mesmos* entre todos os componentes da mistura. Assim, ao usar a solução ideal como um estado de referência, vamos comparar o comportamento de misturas reais àquelas em que todos os componentes da mistura interagem com a mesma intensidade. Entretanto, existe mais de uma forma possível de interação para se definir f_i^{ideal}. Estudaremos, a seguir, duas escolhas comuns de f_i^{ideal}, que podem ser usadas para estados de referência: a regra de Lewis/Randall e a lei de Henry.

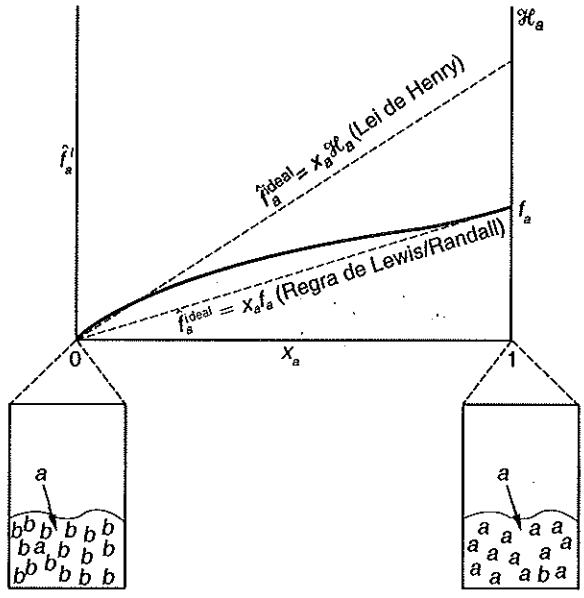


Figura 7.5 Fugacidade de uma mistura líquida binária. Também são mostrados os estados de referência de solução ideal baseados em interações *a-a* (regra de Lewis/Randall) e interações *a-b* (lei de Henry).

Considere a Figura 7.5, na qual é apresentado o gráfico da fugacidade na fase líquida do componente a (curva contínua) em uma mistura binária em função da fração molar de a. Essa curva se torna linear e, assim, satisfaz a Equação (7.68) em duas regiões — quando x_a se aproxima de 1 e quando x_a tende a 0. No primeiro caso ($x_a \rightarrow 1$), a solução é praticamente constituída apenas de a, como mostra o detalhe da figura. Assim, uma molécula de a praticamente só enxerga outras moléculas de a quando interage com seus vizinhos. Portanto, temos uma solução ideal, pois, no que diz respeito a uma molécula de a, todas as interações intermoleculares são do mesmo tipo. Todas as interações são do tipo a-a. A representação dessa interação intermolecular é dada pela fugacidade da substância pura, f_a. Conseqüentemente, uma escolha de estado de referência seria a fugacidade da substância pura a. Esta regra denomina-se **regra de Lewis/Randall**:

$$f_a^{\text{ideal}} = f_a^o = f_a \qquad \text{(Regra de Lewis/Randall)} \quad \text{interações } a\text{-}a \tag{7.69}$$

Consideremos agora o caso em que a está muito diluído em b. Este caso é mostrado no detalhe da figura quando x_a tende a zero. No que diz respeito a uma molécula de a, ela enxerga praticamente apenas moléculas de b em solução. Assim, novamente temos uma solução ideal, porque todas as interações intermoleculares das moléculas de a são iguais. Neste caso, no entanto, é a interação a-b que é característica da solução ideal. Este fato nos fornece outra escolha do estado de referência baseada nas interações a-b, que se denomina **lei de Henry**:

$$f_a^{\text{ideal}} = f_a^o = \mathcal{H}_a \qquad \text{(Lei de Henry)} \quad \text{interações } a\text{-}b \tag{7.70}$$

O caso limite da lei de Henry pode ser considerado um fluido puro hipotético, no qual a energia característica de interação é aquela entre uma molécula de a e uma molécula de b. Se uma substância a é definida pelo estado de referência de Lewis/Randall, é chamada de **solvente**, enquanto que, quando é descrita pela lei de Henry, ela é chamada de **soluto**. Se tivéssemos uma mistura binária da substância a com uma molécula diferente c, o estado de referência de Lewis/Randall para a substância a permaneceria inalterado. Porém, o estado de referência da lei de Henry poderia ser bastante distinto. O primeiro é independente de qualquer outra espécie química presente na mistura, enquanto o segundo, por definição, depende da natureza química das outras espécies da mistura.

Na faixa intermediária de concentrações na Figura 7.5, verifica-se que a fugacidade do componente a em fase líquida encontra-se entre os dois casos limites dados pela regra de Lewis/Randall e pela lei de Henry. Poderíamos esperar este comportamento porque, nas concentrações intermediárias, a molécula de a enxerga outras moléculas de a (característica da regra de Lewis/Randall) e moléculas de b (característica da lei de Henry). Assim, a fugacidade da substância a será uma "média" apropriada das interações a-a e a-b: quanto mais moléculas de a ela enxerga (maior x_a), mais próxima ela estará do estado de referência de Lewis/Randall; quanto mais b ela enxerga, mais próxima da lei de Henry. Para resolver problemas de equilíbrios de fases, precisamos essencialmente propor uma formulação quantitativa para "calcular a média" entre esses limites. O objetivo é poder calcular a fugacidade de um líquido em uma dada composição, com base nos dados experimentais disponíveis.

▶ EXEMPLO 7.6
Relação entre a Fugacidade e a Intensidade das Interações Intermoleculares

Considere a mistura binária apresentada na Figura 7.5. Que interação é mais forte: a interação entre moléculas iguais, a-a, ou a interação entre moléculas diferentes, a-b?

SOLUÇÃO Em equilíbrio, a fugacidade do líquido é igual à fugacidade do vapor:

$$f_a^l = f_a^v$$

Na nossa solução, vamos considerar o caso específico de um gás ideal, no qual a fugacidade de a no vapor pode ser substituída pela sua pressão parcial:

$$f_a^l = p_a$$

Entretanto, a conclusão a que chegaremos é válida para o caso geral. Quanto menor a fugacidade da substância a líquida, menor a sua pressão parcial na fase vapor. Uma menor pressão parcial na fase vapor significa que as moléculas estariam presas mais fortemente no líquido; portanto, as interações intermoleculares seriam mais fortes. A interação entre moléculas iguais a-a é caracterizada pela

fugacidade da substância pura, f_a, enquanto a interação *a-b* se caracteriza pela constante da lei de Henry, $\mathcal{H}_a$. No caso da Figura 7.5, f_a é menor que $\mathcal{H}_a$, o que significa que a interação *a-a* é mais forte.

Se tomarmos a fugacidade como uma "tendência a escapar", uma interação mais forte deveria corresponder a uma menor fugacidade. Como a constante de Henry é maior, uma espécie ideal hipotética baseada na interação *a-b* tem maior tendência a escapar do que *a* pura. Assim, as interações entre moléculas *iguais* são mais fortes que as interações entre moléculas *distintas*. ◀

O Coeficiente de Atividade, γ_i

A observação da Figura 7.5 nos revela uma grandeza adimensional natural para expressar a fugacidade da fase líquida: o coeficiente de atividade, γ_i. O coeficiente de atividade é definido como a razão entre o valor da fugacidade da mistura real, representada pela linha contínua na Figura 7.5, e a fugacidade que a solução ideal teria na composição da mistura, representada por qualquer uma das linhas tracejadas na Figura 7.5 (dependendo da nossa escolha do estado de referência). Assim, podemos escrever:

$$\boxed{\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^{\text{ideal}}} = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i^o}} \tag{7.71}$$

O coeficiente de atividade indica quão "ativo" o líquido é em relação à nossa escolha de estado de referência. O valor do coeficiente de atividade depende da escolha específica do estado de referência. Considere, por exemplo, o sistema binário representado na Figura 7.5. O coeficiente de atividade relacionado com o estado de referência de Lewis/Randall é maior que 1 ao longo de grande parte do intervalo de composição e igual a 1 no limite de *a* puro. Assim,

$$\gamma_a \geq 1 \qquad \text{no Exemplo 7.5} \tag{7.72}$$

Por outro lado, para o estado de referência de Henry, representado no Exemplo 7.5, ele é menor que, ou igual a 1:[3]

$$\gamma_a^{\text{Henry}} \leq 1 \qquad \text{no Exemplo 7.5} \tag{7.73}$$

Em outros sistemas, nos quais as interações entre moléculas diferentes sejam mais fortes que as interações entre moléculas iguais, o oposto das Equações (7.72) e (7.73) é verdadeiro.

O coeficiente de atividade para o estado de referência de Henry tende a 1 no limite quando x_a tende a zero, e o coeficiente de atividade para o estado de referência de Lewis/Randall tende a 1 no limite quando x_a tende a 1. Vamos considerar a seguir expressões para os coeficientes de atividade no outro limite de composição para cada um dos estados de referência. No limite quando a fração molar do componente *a* tende a 1, o coeficiente de atividade no estado de referência de Henry pode ser escrito por meio da Equação (7.71):

$$(\gamma_a^{\text{Henry}})^{a\text{ puro}} = \frac{\hat{f}_a^l}{\hat{f}_a^{\text{ideal}}} = \frac{\hat{f}_a^l}{x_a f_a^o} = \frac{f_a}{\mathcal{H}_a} \tag{7.74}$$

Por outro lado, no limite de diluição infinita, o coeficiente de atividade no estado de referência de Lewis/Randall tem a expressão

$$\gamma_a^{\infty} = \frac{\mathcal{H}_a}{f_a} \tag{7.75}$$

Comparando as Equações (7.74) e (7.75), vemos que

$$(\gamma_a^{\text{Henry}})^{a\text{ puro}} = \frac{1}{\gamma_a^{\infty}} \tag{7.76}$$

---

[3]Neste livro, usamos explicitamente o índice superior "Henry" para representar o estado de referência da lei de Henry. Quando o coeficiente de atividade não apresentar um índice superior, pressupomos implicitamente o estado de referência de Lewis/Randall, embora, em alguns casos, a expressão possa se aplicar tanto ao estado de referência de Lewis/Randall quanto ao estado de referência da lei de Henry.

Além disso, aplicando a definição do coeficiente de atividade, Equação (7.71), temos que

$$\hat{f}_a^l = x_a \gamma_a f_a = x_a \gamma_a^{\text{Henry}} \mathcal{H}_a = x_a \gamma_a^{\text{Henry}} \gamma_a^{\infty} f_a \tag{7.77}$$

onde a Equação (7.75) foi utilizada. A observação da Equação (7.77) mostra que podemos relacionar o coeficiente de atividade no estado de referência da lei de Henry com o coeficiente de atividade no estado de referência de Lewis/Randall por

$$\gamma_a^{\text{Henry}} = \frac{\gamma_a}{\gamma_a^{\infty}} \tag{7.78}$$

Note a semelhança do coeficiente de atividade dado pela Equação (7.71) com o coeficiente de fugacidade dado pela Equação (7.9):

$$\hat{\varphi}_i^v \equiv \frac{\hat{f}_i^v}{p_{i,\text{sis}}} = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P_{\text{sis}}} \tag{7.79}$$

Enquanto o coeficiente de fugacidade pode ser interpretado como uma grandeza adimensional, expressando de que maneira a fugacidade da fase vapor se compara ao modo como hipoteticamente se comportaria o vapor como um gás ideal, o coeficiente de atividade representa uma grandeza adimensional de como a fugacidade no líquido se compara a um determinado estado de referência de solução ideal escolhido. Assim como o coeficiente de fugacidade, o coeficiente de atividade indica quanto o sistema se afasta do comportamento ideal. No caso dos gases, o estado de referência caracteriza-se por ser um estado especial, em que as interações intermoleculares são nulas. Por outro lado, no caso dos líquidos, recorremos a um estado em que todas as interações são iguais. Conseqüentemente, temos que lembrar a que estado de referência específico estamos comparando a fugacidade, ou seja, se estamos comparando a atividade do líquido real a um sistema com interações moleculares iguais ou diferentes. Uma vez que o estado de referência para a fase **vapor**, o gás ideal, representa o caso em que não há interação intermolecular entre as moléculas no sistema, ele é obtido no limite quando a **pressão** tende a zero. Por outro lado, o estado de referência na fase **líquida**, a solução ideal, ocorre quando todas as interações intermoleculares forem iguais. Esta condição é alcançada no limite de **composição** quando a fração molar tende a 1 (regra de Lewis/Randall) ou tende a zero (lei de Henry). Portanto, nos líquidos geralmente escolhemos a pressão do estado de referência igual à pressão do sistema.

A atividade da substância i no líquido, a_i, é freqüentemente usada em conjunto com o coeficiente de atividade. Essa atividade é definida por:

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i^l}{f_i^o} \tag{7.79}$$

A atividade compara a fugacidade da substância i no líquido com a fugacidade da substância *pura* no seu estado de referência. Por outro lado, o coeficiente de atividade é definido em relação à fugacidade da *mistura* como uma solução ideal. A comparação entre as Equações (7.71) e (7.79) nos leva a

$$a_i = x_i \gamma_i \tag{7.80}$$

Devido à sua grande analogia com o coeficiente de fugacidade, usaremos, na maioria das vezes, coeficientes de atividade, γ_i, para descrever a não-idealidade de soluções no equilíbrio de fases. Entretanto, a atividade será mais conveniente de usar quando abordarmos o equilíbrio de reações químicas, no Capítulo 9.

Em suma, o estado de referência para a substância i na fase líquida (ou sólida) é simplesmente um estado particular, real ou hipotético, a uma dada P e uma dada x_i (geralmente as do sistema) e à temperatura do sistema. Escolhemos o estado de referência como sendo o de uma solução ideal em que a fugacidade é linearmente proporcional à fração molar. Embora o conceito de uma solução ideal tenha sido elaborado em analogia com um gás ideal, existem algumas diferenças interessantes. Um gás puro pode ser um gás não-ideal, mas um líquido puro não pode ser uma solução não-ideal, pois todas as forças intermoleculares em um líquido puro são idênticas! Além disso, um aumento na pressão conduz a desvios em relação ao comportamento de gás ideal, enquanto que desvios em relação à solução ideal são provoca-

dos por variações na composição, pois o comportamento não-ideal resulta principalmente das diferenças químicas dos componentes em uma mistura, mesmo a baixas pressões.

Cálculo da Fugacidade de uma Substância Pura, f_i

Para calcularmos o estado de referência de Lewis/Randall, temos que determinar o valor da fugacidade da substância *pura i*, f_i, à T e P da mistura. Esse estado é descrito na Figura 7.6*a*. Podemos calcular essa grandeza por meio de uma escolha apropriada do caminho termodinâmico. Vamos começar pelo estado mostrado na Figura 7.6*b* — o componente i à T da mistura e à *pressão de saturação* correspondente de i puro, P_i^{sat}. Observe as pressões diferentes nos estados da Figura 7.6. Podemos determinar f_i para o sistema descrito na Figura 7.6*b* igualando-a com a fugacidade da fase vapor, uma vez que o vapor e o líquido estão em equilíbrio. Após isso, faremos a correção da pressão entre a pressão de saturação e a pressão do sistema utilizando a rede termodinâmica.

O estado de equilíbrio descrito na Figura 7.6*b* requer fugacidades iguais da substância pura nas fases vapor e líquida:

$$f_i^v = f_i^l \qquad \text{a } T, P^{sat} \tag{7.81}$$

Usando a Equação (7.15) para a fugacidade do vapor temos

$$\varphi_i^{sat} P_i^{sat} = f_i^l \qquad \text{a } T, P^{sat} \tag{7.82}$$

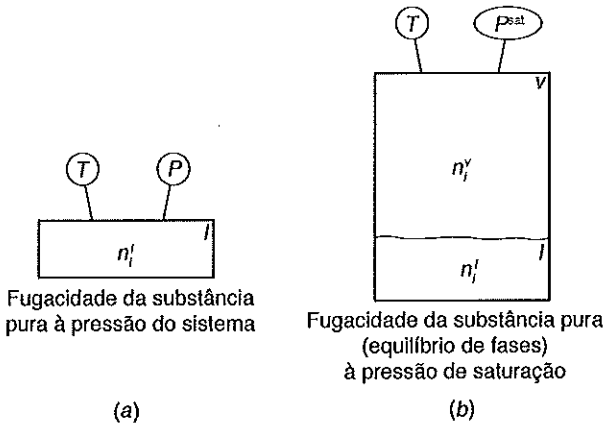
Aqui a pressão de saturação da substância i é usada como a pressão fixada. Entretanto, a fugacidade do líquido puro usado como o estado de referência de Lewis/Randall (Figura 7.6*a*) geralmente não é definida à pressão de saturação, P_i^{sat}, mas à pressão do sistema, P. Assim, temos que fazer a correção da pressão.

Uma abordagem seria considerar que a fugacidade é uma função fraca da pressão e que, portanto, a Equação (7.82) fornece uma expressão aproximada para a fugacidade de i puro à pressão de sistema. Essa aproximação funciona bem próximo à pressão de saturação. Quando não tivermos certeza da validade dessa aproximação, podemos corrigir a pressão de maneira rigorosa. É possível expressar a dependência da fugacidade em função da pressão a partir de uma relação entre propriedades fundamentais, usando a abordagem apresentada no Capítulo 5 (veja o Problema 7.21):

$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T = v_i = RT\left(\frac{\partial(\ln f_i)}{\partial P}\right)_T \tag{7.83}$$

A integração da Equação (7.83) de P_i^{sat} até P e a substituição na Equação (7.82) nos fornece uma expressão geral para a fugacidade de uma substância pura i à P e T do sistema:

$$\boxed{f_i^l = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left[\int_{P_i^{sat}}^{P} \left(v_i^l/(RT)\right) dP\right] \quad \text{a } T, P} \tag{7.84}$$



Fugacidade da substância pura à pressão do sistema

(*a*)

Fugacidade da substância pura (equilíbrio de fases) à pressão de saturação

(*b*)

Figura 7.6 Possíveis sistemas para o cálculo da fugacidade da substância pura i na fase líquida.

A Equação (7.84) pode ser usada, em geral, para determinar a fugacidade de uma substância pura no estado de referência de Lewis/Randall a qualquer valor de T e P. O termo exponencial no lado direito da Equação (7.84) é denominado *correção de Poynting*. Esta correção leva em conta a dependência da fugacidade de uma substância pura em relação à pressão. Este termo geralmente é desprezível a pressões abaixo de 100 bar. O volume molar na integral da correção de Poynting é de um líquido. Como os líquidos podem, com freqüência, ser considerados freqüentemente como incompressíveis, admitimos que v_i^l seja constante e, portanto,

$$f_i^l = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left[\frac{v_i^l}{RT}(P - P_i^{sat})\right] \tag{7.85}$$

O gráfico da Figura 7.7 mostra o valor da correção de Poynting para a água em função da pressão, a 25°, 100°, 200° e 300°C. Este termo aumenta a fugacidade da água a 1000 bar e 25°C de um fator de 2.

A baixas pressões e pressões de saturação pequenas, as expressões anteriores se simplificam bastante. Temos um gás ideal, de modo que o coeficiente de fugacidade é 1 e não precisamos da correção de Poynting, pois a dependência da fugacidade com a pressão é desprezível. Portanto, a Equação (7.84) se simplifica para

$$\boxed{f_i^l = P_i^{sat}} \qquad \text{Baixas } P, P_i^{sat} \tag{7.86}$$

Podemos usar a equação de Antoine (Apêndice A.1) para calcular os valores de P_i^{sat}. A Equação (7.86) pode ser empregada para o cálculo da fugacidade do estado de referência de Lewis/Randall na Equação (7.69). Entretanto, observe que ela é um caso particular da expressão mais geral mostrada na Equação (7.84).

Variação da Constante de Henry, $\mathcal{H}_i$, segundo a Pressão e a Temperatura

Para usar o estado de referência da lei de Henry a altas pressões, precisamos corrigir a constante da lei de Henry em função da pressão da mesma maneira como fizemos anteriormente para a fugacidade de uma substância pura. Além disso, uma vez que a constante da lei da Henry é função das interações entre moléculas diferentes presentes na mistura, temos que determiná-la experimentalmente para as substâncias específicas da mistura. Os valores dados na literatura podem estar a uma temperatura diferente daquela do sistema de interesse. Nesta seção, vamos obter as relações para a dependência da constante da lei de Henry com a pressão e com a temperatura. Comecemos com a Equação (6.100) para o equilíbrio líquido-vapor:

$$-\frac{h_i^v}{T^2}dT + R\frac{dP}{P} + R\frac{dy_i}{y_i} = -\frac{\overline{H}_i^l}{T^2}dT + \frac{\overline{V}_i^l}{T}dP + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial \mu_i^l}{\partial x_i}\right]_{T,P} dx_i \tag{7.87}$$

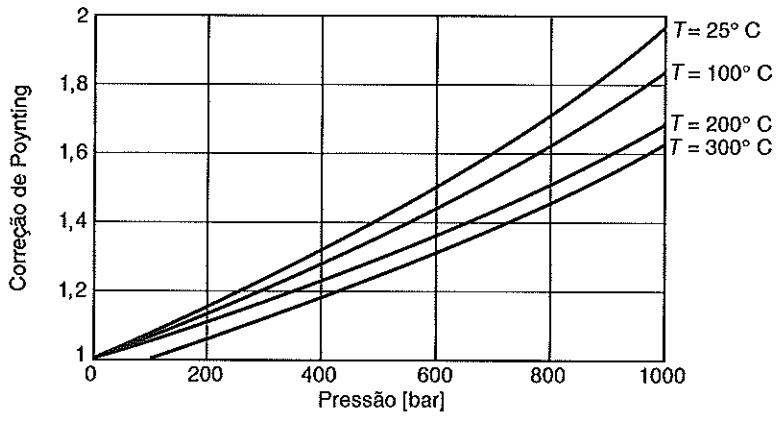


Figura 7.7 Correção de Poynting para a água a 25°, 100°, 200° e 300°C.

A Equação (7.87) considera o comportamento de gás ideal para a fase vapor. A lei de Henry é válida no limite de diluição infinita para o componente i na fase líquida, ou seja, $x_i \to 0$. Neste limite, a derivada parcial do potencial químico pode ser determinada por meio das Equações (7.7) e (7.68):

$$\left[\frac{\partial \mu_i^l}{\partial x_i}\right]_{T,P} = RT\left[\frac{\partial \ln \hat{f}_i^l}{\partial x_i}\right]_{T,P} = RT\left[\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_i}\right) + \left(\frac{\partial \ln \mathcal{H}_i}{\partial x_i}\right)\right] = \frac{RT}{x_i} \tag{7.88}$$

O segundo termo na expansão da regra do produto é zero, porque a constante da lei da Henry é independente de x_i. Substituindo a Equação (7.88) em (7.87), obtemos

$$-\frac{h_i^v}{T^2}\mathrm{d}T + Rd\ln P + Rd\ln y_i = -\frac{\overline{H}_i^\infty}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{\overline{V}_i^\infty}{T}\mathrm{d}P + Rd\ln x_i \tag{7.89}$$

Reescrevemos as propriedades parciais molares especificando o limite de diluição infinita para o qual a Equação (7.88) foi obtida. Rearranjando a Equação (7.89), temos

$$\left(\frac{h_i^v - \overline{H}_i^\infty}{RT^2}\right)\mathrm{d}T + \frac{\overline{V}_i^\infty}{RT}\mathrm{d}P = d\ln\left(\frac{y_i P}{x_i}\right) = d\ln \mathcal{H}_i \tag{7.90}$$

Fazendo as derivadas parciais da Equação (7.90) com relação à pressão e à temperatura, temos

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{H}_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_i^\infty}{RT} \tag{7.91}$$

e

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{H}_i}{\partial T}\right)_P = \frac{h_i^v - \overline{H}_i^\infty}{RT^2} \tag{7.92}$$

As Equações (7.91) e (7.92) podem ser usadas para corrigir valores da literatura de $\mathcal{H}_i$ em função da pressão e da temperatura, respectivamente. Sabendo que as constantes de Henry geralmente são dadas a 1 bar, podemos obter o valor da lei de Henry para uma pressão qualquer P integrando a Equação (7.91) como:

$$\mathcal{H}_i^{a\ P} = \mathcal{H}_i^{a\ 1\ \mathrm{bar}} \exp\left\{\int_{1\mathrm{bar}}^{P} \frac{\overline{V}_i^\infty}{RT}\mathrm{d}P\right\} \tag{7.93}$$

Quando o volume parcial molar da substância i não estiver disponível, podemos fazer uma aproximação grosseira utilizando o volume molar da substância pura.

Relações Termodinâmicas entre γ_i

Nesta seção, vamos discutir a relação entre os coeficientes de atividade dos diferentes componentes de uma mistura. A equação de Gibbs-Duhem nos permite mostrar que os coeficientes de atividade não são independentes. Esta relação entre eles nos leva ao desenvolvimento de um novo tipo de propriedade termodinâmica: a energia de Gibbs em excesso. Por fim, apresentaremos uma aplicação desses princípios desenvolvendo uma nova metodologia para testar a qualidade dos dados experimentais e verificar se eles são termodinamicamente consistentes.

Relações entre os Coeficientes de Atividade por Meio da Equação de Gibbs-Duhem

Na Seção 6.3, usamos a equação de Gibbs-Duhem para obter uma relação entre as propriedades parciais molares dos diferentes componentes de uma mistura. É possível usar esta equação também para relacionar os coeficientes de atividade dos diferentes componentes de uma mistura. Primeiramente, vamos escrever a Equação (6.37) em termos da energia de Gibbs parcial molar, isto é, do potencial químico:

$$0 = \sum n_i d\mu_i \qquad T \text{ e } P \text{ const} \tag{7.94}$$

Queremos agora reescrever a Equação (7.94) em termos do coeficiente de atividade. Utilizando a definição de fugacidade, temos

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln \hat{f}_i = 0 \tag{7.95}$$

Substituímos a fugacidade do componente i na mistura usando a Equação (7.71):

$$\sum n_i d \ln \hat{f}_i = \sum n_i d \ln \gamma_i + \sum n_i d \ln x_i + \sum n_i d \ln f_i^o = 0 \tag{7.96}$$

em que tanto o estado de referência de Lewis/Randall quanto o estado de referência de Henry podem ser usados no lugar de f_i^o. Na verdade, às vezes, para certos componentes da mistura, usamos um determinado estado de referência, enquanto para os demais componentes usamos um outro estado de referência. O segundo termo no lado direito da Equação (7.96) pode ser simplificado da seguinte maneira:

$$\sum n_i d \ln x_i = \sum n x_i \left(\frac{\mathrm{d}x_i}{x_i}\right) = \sum n \mathrm{d}x_i = n \sum \mathrm{d}x_i = 0 \tag{7.97}$$

na qual $\Sigma \mathrm{d}x_i = 0$, uma vez que $\Sigma x_i = 1$. O terceiro termo na Equação (7.96) é nulo, uma vez que a derivada de uma constante é zero. Logo, a Equação (7.96) se reduz a:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \tag{7.98}$$

A Equação (7.98) indica que os coeficientes de atividade dos componentes de uma mistura são interdependentes. Vamos considerar, por exemplo, uma mistura binária com os componentes a e b. Derivando a Equação (7.98) em relação a x_a a T e P constantes, obtém-se

$$x_a \left(\frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial x_a}\right)_{T,P} + x_b \left(\frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_a}\right)_{T,P} = 0 \tag{7.99}$$

A forma da equação de Gibbs-Duhem, dada pela Equação (7.99), indica que, uma vez conhecido γ_a como função de x_a, γ_b (ou, na verdade, a inclinação de γ_b) é fixado. O Exemplo 7.7 ilustra essa relação.

A Equação (7.99) mostra que os coeficientes de atividade dos diferentes componentes de uma mistura estão relacionados. Desse modo, quando desenvolvermos modelos de ajuste para os coeficientes de atividade na próxima seção, temos que ter certeza de que as expressões para os coeficientes de atividade dos diferentes componentes presentes em uma mistura são consistentes com a equação de Gibbs-Duhem. Por outro lado, essa relação também sugere uma possibilidade interessante: talvez seja possível consolidar a dependência do coeficiente de atividade com a composição de todos os componentes de uma mistura em um único modelo e, portanto, obter todos os coeficientes de atividade a partir de uma única expressão. Com efeito, como veremos a seguir, faremos esta abordagem através de uma propriedade termodinâmica nova: a energia de Gibbs em excesso.

▶ EXEMPLO 7.7
Aplicação da Equação de Gibbs-Duhem para a Determinação Gráfica de γ_b

Considere uma mistura binária líquida com os componentes a e b. O gráfico do coeficiente de atividade, baseado na regra de Lewis/Randall, para o componente *a contra* a fração molar de a é mostrado na Figura E7.7A. No mesmo gráfico, trace o coeficiente de atividade para o componente b (a) usando a regra de Lewis/Randall como referência para b; (b) usando a lei de Henry como referência para b.

SOLUÇÃO Para cada um dos dois casos, a equação de Gibbs-Duhem tem que ser válida, isto é,

$$x_a \left(\frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial x_a}\right)_{T,P} + (1 - x_a) \left(\frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_a}\right)_{T,P} = 0 \tag{E7.7}$$

Em qualquer valor da fração molar, x_a, podemos obter $(\partial \ln \gamma_a)/\partial x_a$ a partir do coeficiente angular da curva anterior. Esta equação fixa a inclinação do coeficiente de atividade do componente b. Se soubermos o valor em um determinado ponto, podemos, então, "integrar graficamente" a equação anterior. (a) Para o estado de referência de Lewis/Randall, o componente b se comporta idealmente quando $x_b \to 1$, isto é, quando $x_a \to 0$; assim, nesta fração molar, $\ln \gamma_b = 0$. Isto fixa um ponto no gráfico,

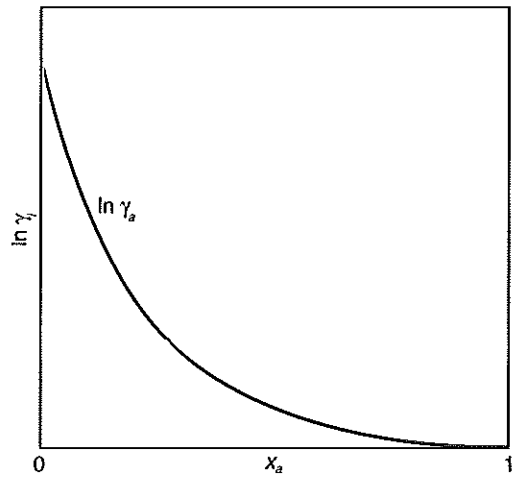


Figura E7.7A Coeficiente de atividade do componente *a contra* a fração molar de *a*.

como assinala a Figura E7.7B. A partir daí, podemos traçar a curva para o coeficiente de atividade do componente *b*, uma vez que o coeficiente angular em qualquer fração molar é fixado pela equação de Gibbs-Duhem. O resultado é mostrado na Figura E7.7B. A solução para a Equação (E7.7) é ilustrada para $x_a = 0{,}25$.

(b) Para o estado de referência por meio da lei de Henry, a equação de Gibbs-Duhem também deve ser satisfeita; portanto, a inclinação da curva para ln γ_b^{Henry} permanece igual à determinada para o estado de referência por meio da regra de Lewis/Randall e traçada na Figura E7.7B. Entretanto, agora, o componente *b* se comporta idealmente quando $x_a \rightarrow 1$ ($x_b \rightarrow 0$) e, assim, ln $\gamma_b^{\text{Henry}} = 0$ nesta fração molar. Isto simplesmente desloca a curva tal como mostra a Figura E7.7C.

Energia de Gibbs e Outras Propriedades em Excesso

A energia de Gibbs em excesso constitui a base a partir da qual os coeficientes de atividade de *todos* os componentes de uma mistura podem ser obtidos a partir de uma única expressão quantitativa. Uma propriedade em excesso, k^E, é definida como a diferença entre o valor real de qualquer propriedade termodinâmica, k, e o valor hipotético que ela teria em uma solução ideal à mesma pressão, mesma temperatura e mesma composição, k^{ideal}:

$$k^E \equiv k(T, P, x_i) - k^{\text{ideal}}(T, P, x_i) \tag{7.100}$$

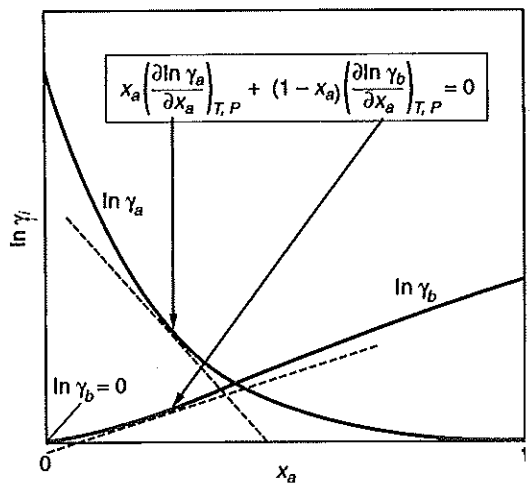


Figura E7.7B Gráfico do coeficiente de atividade do componente *b contra* a fração molar de *a*, determinado pela equação de Gibbs-Duhem.

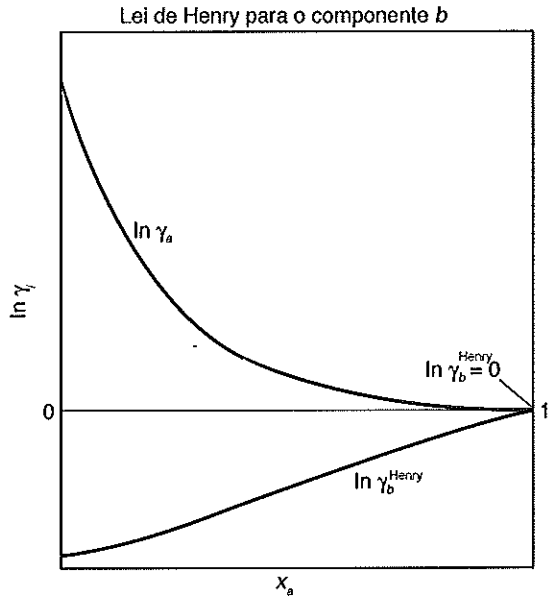


Figura E7.7C Gráfico do coeficiente de atividade do componente *b contra* a fração molar de *a*, por meio do estado de referência da lei de Henry.

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} v^E = v(T,P,x_i) - v^{\text{ideal}}(T,P,x_i) \\ h^E = h(T,P,x_i) - h^{\text{ideal}}(T,P,x_i) \\ g^E = g(T,P,x_i) - g^{\text{ideal}}(T,P,x_i) \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Para k^{ideal}, temos que especificar o estado de referência escolhido para a solução, isto é, o estado de referência de Lewis/Randall, a lei de Henry ou o gás ideal. As funções residuais discutidas no Capítulo 5 são um caso especial de propriedades em excesso.

Também podemos definir uma propriedade em excesso parcial molar aplicando a Equação (6.29) para uma propriedade em excesso extensiva, como mostramos a seguir:

$$\overline{K}_i^E \equiv \left(\frac{\partial(nk^E)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial(K - K^{\text{ideal}})}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \overline{K}_i - \overline{K}_i^{\text{ideal}} \tag{7.101}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} \overline{V}_i^E = \overline{V}_i - \overline{V}_i^{\text{ideal}} \\ \overline{H}_i^E = \overline{H}_i - \overline{H}_i^{\text{ideal}} \\ \overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{\text{ideal}} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Tem sentido definir a propriedade em excesso de uma substância pura, k_i^E?

Se somarmos e subtrairmos $\Sigma x_i k_i$ do lado direito da Equação (7.100), obtemos

$$k^E = \left(k - \sum x_i k_i\right) - \left(k^{\text{ideal}} - \sum x_i k_i\right) \tag{7.102}$$

ou

$$k^E = \Delta k_{\text{mis}} - \Delta k_{\text{mis}}^{\text{ideal}} \tag{7.103}$$

Assim, uma propriedade em excesso também é a diferença entre a propriedade real de mistura e a propriedade ideal de mistura.

Esse fato nos indica a existência de duas classes de propriedades em excesso:

- *Classe I.* Para as propriedades da classe I, a propriedade ideal de mistura é nula:

$$\Delta k_{\text{mis}}^{\text{ideal}} = 0 \qquad (k = u, h, v) \tag{7.104}$$

Para as propriedades da classe I, a propriedade em excesso é idêntica à propriedade de mistura:

$$k^E = \Delta k_{\text{mis}} \tag{7.105}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} v^E = \Delta v_{\text{mis}} \\ h^E = \Delta h_{\text{mis}} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

- *Classe II.* Para as propriedades da classe II, a propriedade ideal de mistura não é nula:

$$\Delta k_{\text{mis}}^{\text{ideal}} \neq 0 \qquad (k = g, s, a) \tag{7.106}$$

Neste caso, as funções em excesso representam um novo conjunto de propriedades que podem ser escritas como:

$$k^E = \Delta k_{\text{mis}} - \Delta k_{\text{mis}}^{\text{ideal}} \tag{7.107}$$

por exemplo,

$$\begin{bmatrix} s^E = \Delta s_{\text{mis}} - \Delta s_{\text{mis}}^{\text{ideal}} \\ g^E = \Delta g_{\text{mis}} - \Delta g_{\text{mis}}^{\text{ideal}} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Como ilustra a Figura 7.4, a propriedade ideal de mistura para a energia de Gibbs não é nula; logo, g^E pertence à classe II. Utilizando-se a Equação (7.107) para g^E e substituindo-se a Equação (7.66), obtém-se

$$\boxed{g^E = \Delta g_{\text{mis}} - RT \sum x_i \ln x_i} \tag{7.108}$$

A energia de Gibbs em excesso parcial molar é dada pela Equação (7.101), que pode ser escrita na forma

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{\text{ideal}} = \mu_i - \mu_i^{\text{ideal}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{ideal}}} \tag{7.109}$$

Se substituirmos a Equação (7.71) na Equação (7.109), obtemos o importante resultado mostrado a seguir:

$$\boxed{\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i} \tag{7.110}$$

A Equação (7.110) indica que existe uma relação direta entre a energia de Gibbs em excesso parcial molar de uma substância e seu coeficiente de atividade em solução. Esta equação indica que, se tivermos uma expressão matemática para a energia de Gibbs em excesso de uma mistura em função da composição, podemos obter o coeficiente de atividade para qualquer um dos m componentes de uma mistura. Tudo o que temos a fazer é aplicar a definição de propriedade parcial molar [Equação (6.29)] e fazer a derivada parcial da forma extensiva da energia de Gibbs em excesso em relação ao número de moles de um determinado componente, mantendo-se constantes a temperatura, a pressão e o número de moles dos demais

componentes. Uma vez obtida a energia de Gibbs parcial molar, a Equação (7.110) nos mostra que também conhecemos o coeficiente de atividade para o mesmo componente. Podemos então obter a fugacidade desse componente no líquido por meio da Equação (7.71).

Nossa abordagem para obtermos valores de γ_i para calcular a fugacidade da fase líquida baseia-se em propor uma expressão analítica para a energia de Gibbs em excesso, g^E. Os coeficientes de atividade para cada um dos i componentes da mistura podem ser então determinados por meio da Equação (7.110). Desta maneira, precisamos de um único modelo para g^E para obter os coeficientes de atividade de todos os componentes.

Uma vez que estaremos trabalhando com a energia de Gibbs em excesso para correlacionar medidas experimentais, seria útil aplicar as relações entre propriedades termodinâmicas para obter expressões que envolvam a energia de Gibbs em excesso e suas derivadas. Aplicando a Equação (6.35) para a energia de Gibbs em excesso e substituindo a Equação (7.110), temos

$$g^E = \sum x_i \overline{G}_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \tag{7.111}$$

Testes de Consistência Termodinâmica

A equação de Gibbs-Duhem fornece uma relação geral envolvendo as propriedades parciais molares dos diferentes componentes em uma mistura, sendo sempre verdadeira. Por exemplo, acabamos de ver como os coeficientes de atividade do diferentes componentes estão relacionados entre si. Nesta seção, vamos apresentar um modo de se usar esta relação para avaliar a qualidade de dados experimentais. A idéia básica é desenvolver um modo de verificar se um conjunto de dados satisfaz as restrições impostas pela equação de Gibbs-Duhem. Se os dados as satisfazem de maneira razoável, consideramos que eles são termodinamicamente consistentes. Por outro lado, dados que não satisfaçam a equação de Gibbs-Duhem são termodinamicamente inconsistentes e devem ser considerados não-confiáveis. O desenvolvimento que se segue é baseado na relação entre os coeficientes de atividade de uma mistura binária contendo as substâncias *a* e *b*. Ele serve como um exemplo desta metodologia; existem várias outras abordagens propostas que aplicam esse mesmo tipo de idéia.

De acordo com a Equação (7.111), a energia de Gibbs em excesso de uma mistura binária pode ser escrita como:

$$g^E = RT(x_a \ln \gamma_a + x_b \ln \gamma_b) \tag{7.112}$$

Derivando a Equação (7.112) com respeito a x_a, mantendo-se constantes T e P, temos

$$\frac{dg^E}{dx_a} = RT\left[\ln \gamma_a + x_a \frac{d \ln \gamma_a}{dx_a} - \ln \gamma_b + x_b \frac{d \ln \gamma_b}{dx_a}\right] = RT[\ln \gamma_a - \ln \gamma_b] \tag{7.113}$$

na qual simplificamos a Equação (7.113) usando a equação de Gibbs-Duhem:

$$x_a \left(\frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial x_a}\right)_{T,P} + x_b \left(\frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_a}\right)_{T,P} = 0$$

A Equação (7.113) pode ser reescrita como

$$dg^E = RT \ln \left(\frac{\gamma_a}{\gamma_b}\right) dx_a \tag{7.114}$$

Vamos agora integrar a Equação (7.114) em composição de *b* puro até *a* puro, obtendo

$$\int_{b\text{ puro}}^{a\text{ puro}} dg^E = \int_{x_a=0}^{x_a=1} RT \ln \left(\frac{\gamma_a}{\gamma_b}\right) dx_a \tag{7.115}$$

Uma vez que g^E é uma função de estado, a integral no lado esquerdo da Equação (7.115) depende somente do seu valor em cada um dos limites de integração. Se usarmos um estado de referência de Lewis/Randall para ambos os componentes, o valor de g^E é zero para *a* puro

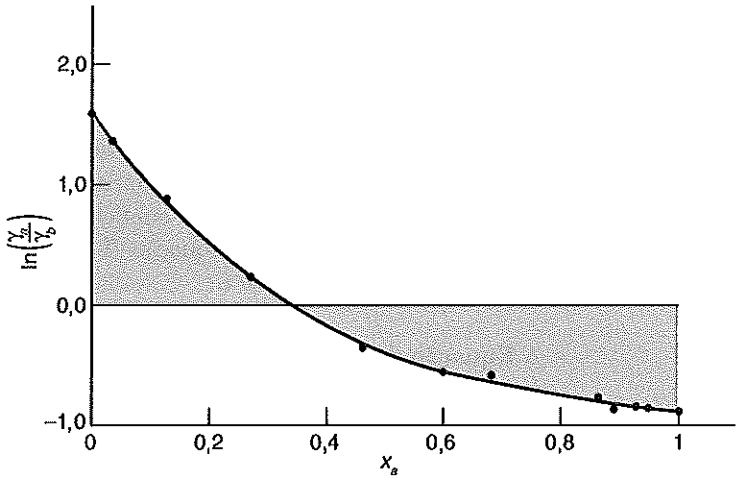


Figura 7.8 Teste da área para a consistência termodinâmica de uma mistura binária de etanol (a) em água (b) a 60°C.

e para b puro. A integral na Equação (7.115) torna-se zero e podemos reescrever esta equação na forma:

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_a}{\gamma_b}\right) dx_a = 0 \tag{7.116}$$

A Equação (7.116) indica uma maneira de se avaliar a consistência termodinâmica de dados experimentais. Se traçarmos o gráfico de $\ln(\gamma_a/\gamma_b)$ *contra* x_a, o valor da área sob a curva deve ser próximo de zero. Em conseqüência, deve haver aproximadamente a mesma área acima e abaixo do eixo dos x. Este teste é comumente denominado *teste da área*. Um exemplo da aplicação do teste da área aos dados experimentais em um sistema binário composto de etanol e água, a 60°C, é mostrado na Figura 7.8. Neste caso, as áreas acima e abaixo do eixo dos x são aproximadamente iguais e concluímos que esses dados são termodinamicamente consistentes.

A Equação (7.116) foi obtida admitindo-se T e P constantes. Entretanto, para conjuntos de dados reais, ou T ou P tem que variar com a variação da composição. Para a maioria dos conjuntos de dados isotérmicos, a dependência do coeficiente de atividade com a pressão é pequena no intervalo considerado, de modo que a Equação (7.116) pode ser aplicada diretamente para se testar a consistência termodinâmica. Entretanto, em casos em que a pressão se mantém constante, a Equação (7.116) precisa, em geral, ser corrigida para incluir a variação do coeficiente de atividade com a temperatura. No Problema 7.36, uma expressão que aprimora a Equação (7.116) incluindo a variação do coeficiente de atividade com a temperatura será desenvolvida.

Modelos para γ_i por Meio de g^E

Uma vez que tenhamos escolhido um estado de referência, as fugacidades na fase líquida podem ser expressas por meio de γ_i rearranjando-se a Equação (7.71) da seguinte maneira:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o \tag{7.117}$$

Para o estado de referência de Lewis/Randall, que é baseado na interação i-i, temos

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i \tag{7.118}$$

enquanto para o estado de referência da lei de Henry, baseado na interação i-j, temos

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i^{\text{Henry}} \mathcal{H}_i \tag{7.119}$$

Como dados precisos para equações de estado podem ser difíceis de encontrar para o caso de fases condensadas, precisamos buscar um meio alternativo de correlacionar e estender os dados experimentais. Essa tarefa geralmente é feita por outro tipo de modelo — os modelos de coeficiente de atividade por meio de g^E. A não-idealidade na fase líquida é fortemente dependente da composição. Assim, nosso objetivo é desenvolver uma expressão para g^E a partir da qual a dependência do coeficiente de atividade com a composição possa ser obtida. Uma vez que a dependência do coeficiente de atividade com a composição tenha sido quantificada, pode-se usar a Equação (7.117) para determinar a fugacidade da fase líquida para uma dada fração molar i.

A Equação de Margules de um Parâmetro

Uma abordagem para se calcular a energia de Gibbs em excesso é tentar ajustar os resultados experimentais a expressões analíticas para g^E em função da fração molar. Essa abordagem é semelhante ao conceito de equação de estado. É mais conveniente obter um modelo para a energia de Gibbs em excesso e usar derivadas parciais apropriadas, dadas pela Equação (7.110), para se determinar os coeficientes de atividade do que modelar o coeficiente de atividade de cada um dos componentes separadamente. O objetivo é encontrar uma expressão para g^E (e, portanto, os coeficientes de atividade) para toda faixa de composição dada uma quantidade limitada de dados experimentais. Nesta seção veremos o modelo não-ideal mais simples que podemos propor para g^E: a equação de Margules de um parâmetro. Depois de identificarmos as suas qualidades e limitações, vamos estendê-la a outras formas.

Considere uma solução binária com os componentes a e b, com o estado de referência de Lewis/Randall para ambos os componentes. O modelo de coeficiente de atividade tem que satisfazer as duas condições a seguir:

1. Nas frações molares $x_a = 1$ e $x_b = 1$, temos uma solução ideal; portanto, a energia de Gibbs em excesso é nula:

$$g^E = 0 \begin{cases} x_a = 1;\ x_b = 0 \\ x_b = 1;\ x_a = 0 \end{cases}$$

2. O modelo para g^E satisfaz a equação de Gibbs-Duhem. Se tentássemos modelar o coeficiente de atividade de cada um dos componentes separadamente, teríamos muito mais dificuldade de satisfazer essa condição.

Qual é o modelo não-ideal mais simples que satisfaz essas duas condições?

Vamos tentar a seguinte expressão:

$$\boxed{g^E = Ax_a x_b} \tag{7.120}$$

O parâmetro A é ajustado aos dados experimentais para uma determinada mistura binária. Este parâmetro pode variar com a temperatura ou a pressão, mas é independente da composição do sistema. Além disso, como veremos em breve, podemos aplicar a rede termodinâmica para ver como A varia com T e P. A Equação (7.120) é denominada equação de Margules de um parâmetro; ela satisfaz claramente a condição 1. O Exemplo 7.8 mostra que ela também satisfaz a condição 2. No caso de um estado de referência de Lewis/Randall, o desvio da idealidade resulta da natureza das interações diferentes a-b (lembre-se da discussão da Figura 7.5). Conseqüentemente, não é surpresa que a dependência da Equação (7.120) em relação à composição seja exatamente igual ao termo de mistura do parâmetro de energia de van der Waals:

$$a_{\text{mis}} = x_a^2 a_a + 2x_a x_b \sqrt{a_a a_a} + x_b^2 a_b \tag{7.121}$$

O Exemplo 7.9 fornece uma discussão adicional das origens moleculares da equação de Margules de um parâmetro.

Uma vez que temos esta expressão para g^E, os coeficientes de atividade para cada um dos componentes a e b são determinados pelas energias de Gibbs em excesso parciais molares

por meio da Equação (7.110). Aplicando a definição de uma propriedade parcial molar para o caso da energia de Gibbs em excesso, obtemos

$$\overline{G}_a^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_a}\right)_{T,P,n_b} = \left(\frac{\partial (n_T g^E)}{\partial n_a}\right)_{T,P,n_b} = A\left[\frac{\partial\left(\dfrac{n_a n_b}{n_a + n_b}\right)}{\partial n_a}\right]_{T,P,n_b} \tag{7.122}$$

$$= A\left[\frac{n_b}{n_a + n_b} - \frac{n_a n_b}{(n_a + n_b)^2}\right] = A\frac{n_b^2}{(n_a + n_b)^2}$$

Assim,
$$\boxed{\overline{G}_a^E = Ax_b^2 = RT\ln\gamma_a} \tag{7.123}$$

Analogamente,
$$\boxed{\overline{G}_b^E = Ax_a^2 = RT\ln\gamma_b} \tag{7.124}$$

Se tivermos obtido o valor para o parâmetro A, a partir da equação de Margules de um parâmetro, para uma mistura binária, podemos encontrar o coeficiente de atividade de ambos os componentes na mistura em qualquer composição por meio das Equações (7.123) e (7.124).

▶ EXEMPLO 7.8
Consistência Termodinâmica da Equação de Margules de Um Parâmetro

Mostre que a equação de Margules de um parâmetro satisfaz a equação de Gibbs-Duhem.

SOLUÇÃO Aplicando-se a equação de Gibbs-Duhem, Equação (6.37), para a energia de Gibbs em excesso, obtém-se

$$x_a d\overline{G}_a^E + x_b d\overline{G}_b^E = 0 \tag{E7.8A}$$

mas, pela Equação (7.123),

$$\overline{G}_a^E = Ax_b^2$$

de modo que
$$d\overline{G}_a^E = 2Ax_b dx_b \tag{E7.8B}$$

De forma análoga,
$$d\overline{G}_b^E = 2Ax_a dx_a \tag{E7.8C}$$

Substituindo as Equações (E7.8B) e (E7.8C) em (E7.8A), temos

$$x_a(2Ax_b dx_b) + x_b(2Ax_a dx_a) = 0$$

Portanto, a equação de Margules de um parâmetro satisfaz a equação de Gibbs-Duhem, uma vez que

$$dx_a = -dx_b$$ ◀

▶ EXEMPLO 7.9
Justificativa Molecular da Equação de Margules de Um Parâmetro

Dê uma explicação molecular para a forma da equação de Margules de um parâmetro:

$$g^E = Ax_a x_b$$

Mostre como a magnitude relativa das interações entre *moléculas diferentes* em relação às interações entre *moléculas iguais* determina o valor do parâmetro A da equação de Margules de um parâmetro.

SOLUÇÃO Neste exemplo, vamos considerar que toda a não-idealidade está associada a uma diferença *em energia* entre os componentes da mistura e os componentes puros; isto é, a entropia em excesso é zero. Esta hipótese é válida para moléculas de tamanho aproximadamente igual. Vamos considerar a diferença em termos de energia entre a e b na mistura em contraposição às substâncias a e b puras. A Figura E7.9A ilustra as possíveis interações na mistura e as interações de a e b puros. Os componentes a e b puros exibem somente interações a-a e interações b-b, respectivamente. A mistura contém não só essas interações entre moléculas iguais a-a e b-b, mas também interações entre moléculas distintas a-

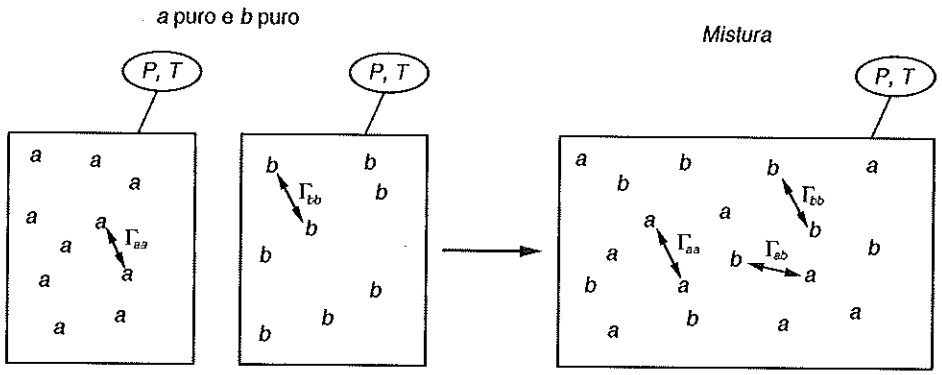


Figura E7.9A Interações moleculares das substâncias *a* e *b* em uma mistura e como substâncias puras.

b. Na verdade, quando as substâncias *a* e *b* são misturadas, podemos visualizar o processo em termos de interações intermoleculares. Algumas interações *a*-*a* de *a* puro são substituídas por interações *a*-*b*, enquanto algumas interações *b*-*b* de *b* puro também são substituídas por interações *a*-*b*. Para quantificar a diferença de energia de uma mistura em relação às substâncias puras e, portanto, a não-idealidade da mistura, comparamos a magnitude das interações na mistura com aquelas que existiam nas substâncias puras.

Considerando interações de dois corpos, podemos escrever, em termos de energia, para a mistura

$$\Gamma_{\text{mis}} = x_a^2\Gamma_{aa} + 2x_a x_b\Gamma_{ab} + x_b^2\Gamma_{bb} \tag{E7.9A}$$

Para compararmos a mistura com as substâncias puras, cada uma das substâncias puras tem que ser considerada na mesma proporção presente na mistura:

$$\Gamma_{a,\,\text{puro}} = x_a\Gamma_{aa} \qquad \text{e} \qquad \Gamma_{b,\,\text{puro}} = x_b\Gamma_{bb} \tag{E7.9B}$$

Agora, a variação em termos de energia ao se fazer a misturação, a pressão constante, é a diferença entre estas duas expressões:

$$\Delta h_{\text{mis}} = N_A\left\{\Gamma_{\text{mis}} - \left[\Gamma_{a,\text{puro}} + \Gamma_{b,\text{puro}}\right]\right\} \tag{E7.9C}$$

Multiplicamos a Equação (E7.9C) pelo número de Avogadro por razões de consistência dimensional. Substituindo (E7.9A) e (E7.9B) na Equação (E7.9C), obtemos

$$\frac{\Delta h_{\text{mis}}}{N_A} = x_a^2\Gamma_{aa} + 2x_a x_b\Gamma_{ab} + x_b^2\Gamma_{bb} - [x_a\Gamma_{aa} + x_b\Gamma_{bb}]$$

ou, rearranjando,

$$\frac{\Delta h_{\text{mis}}}{N_A} = (x_a^2 - x_a)\Gamma_{aa} + 2x_a x_b\Gamma_{ab} + (x_b^2 - x_b)\Gamma_{bb}$$

Fatorando, agora, x_a no primeiro termo do lado direito e x_b no terceiro, obtemos:

$$\frac{\Delta h_{\text{mis}}}{N_A} = x_a(x_a - 1)\Gamma_{aa} + 2x_a x_b\Gamma_{ab} + x_b(x_b - 1)\Gamma_{bb}$$

Como a soma das frações molares é igual a 1, podemos usar $(x_a - 1) = -x_b$ e $(x_b - 1) = -x_a$ para obter

$$\frac{\Delta h_{\text{mis}}}{N_A} = [2\Gamma_{ab} - (\Gamma_{aa} + \Gamma_{bb})]x_a x_b$$

Para uma solução ideal (líquida),

$$\Delta h_{\text{mis}} = 0$$

Assim, se todo o "excesso" em relação à idealidade puder ser atribuído a efeitos energéticos — ou seja, $g^E = h^E = \Delta h_{\text{mis}}$ —, então

$$A = N_A\left[2\Gamma_{ab} - (\Gamma_{aa} + \Gamma_{bb})\right] \tag{E7.9D}$$

A Equação (E7.9D) representa a diferença aritmética entre a interação na mistura e as interações das substâncias puras, como mostra a Figura E7.9B.

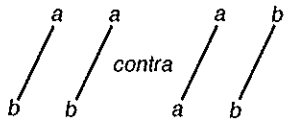


Figura E7.9B Comparação da diferença das interações moleculares que determinam o parâmetro A da equação de Margules de um parâmetro.

A magnitude do parâmetro A da equação de Margules de um parâmetro pode ser vista como associada à importância relativa entre as interações a-b, entre moléculas diferentes, e a média das interações entre moléculas iguais a-a e b-b. Essa grandeza é independente da quantidade de cada componente presente na mistura. Se as interações entre moléculas distintas forem mais fortes, Γ_{ab} é mais negativo e $A < 0$. De maneira inversa, interações entre moléculas distintas mais fracas levam a $A > 0$. *Assim, quando discutimos como as interações entre moléculas diferentes se comparam às interações entre moléculas iguais, estamos comparando essencialmente duas interações a-b com a soma de uma interação a-a e uma interação b-b, como mostra a Figura E7.9B.*

Certas interações intermoleculares diferentes de dois corpos são bem aproximadas por uma média geométrica das interações entre moléculas iguais. Considere, por exemplo, as moléculas apolares esfericamente simétricas, a e b. Como vimos no Capítulo 4, as interações de London descrevem as forças atrativas nesse sistema e podem ser descritas por

$$\Gamma_{ij} \approx -\frac{3}{2}\frac{\alpha_i\alpha_j}{r^6}\left(\frac{I_iI_j}{I_i + I_j}\right) \tag{4.13}$$

Admitindo que os potenciais de ionização para as substâncias a e b são aproximadamente iguais, obtemos

$$\Gamma_{aa} \approx -\alpha_a^2 \quad \Gamma_{bb} \approx -\alpha_b^2 \quad \text{e} \quad \Gamma_{ab} \approx -\alpha_a\alpha_b \tag{E7.9E}$$

Assim,

$$\Gamma_{ab} = \sqrt{\Gamma_{aa}\Gamma_{bb}}$$

Substituindo as Equações (E7.9E) em (E7.9D), temos:

$$A \approx [-2\alpha_a\alpha_b + \alpha_a^2 + \alpha_b^2]$$

ou

$$A \approx (\alpha_a - \alpha_b)^2 \tag{E7.9F}$$

A Equação (E7.9F) mostra que, se as polarizabilidades forem iguais, temos uma solução ideal; em *todos* os outros casos $A > 0$ (para o caso de moléculas apolares esfericamente simétricas)! Assim, é muito mais provável que encontremos na natureza um caso em que interações entre moléculas iguais dominem (isto é, tenham menor energia) e os coeficientes de atividade (baseados no estado de referência de Lewis/Randall) sejam maiores que 1; por exemplo, veja Equações (7.123) e (7.124). ◀

No Capítulo 6, demonstramos que o critério para a espontaneidade de um processo corresponde a um mínimo da energia de Gibbs. Seria interessante verificar o efeito do parâmetro de Margules, A, na energia de Gibbs total do sistema. Usando as Equações (7.108) e (6.45), obtemos

$$g = \sum x_i g_i + RT \sum x_i \ln x_i + g^E \tag{7.125}$$

Para o caso de um sistema binário descrito pela equação de Margules de um parâmetro, podemos escrever a seguinte expressão para a energia de Gibbs molar:

$$g = \underbrace{\boxed{x_a g_a + x_b g_b}}_{1} + \underbrace{RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)}_{2} + \underbrace{\boxed{Ax_a x_b}}_{3} \tag{7.126}$$

Examinando a Equação (7.126) [ou as Equações (7.123) e (7.124)] verifica-se de imediato uma limitação do nosso modelo para g^E. Ele é completamente simétrico; isto é, se trocássemos a e b nesta equação, não ocorreria qualquer modificação. Portanto, este modelo não pode ser usado para representar sistemas nos quais os coeficientes de atividade não sejam

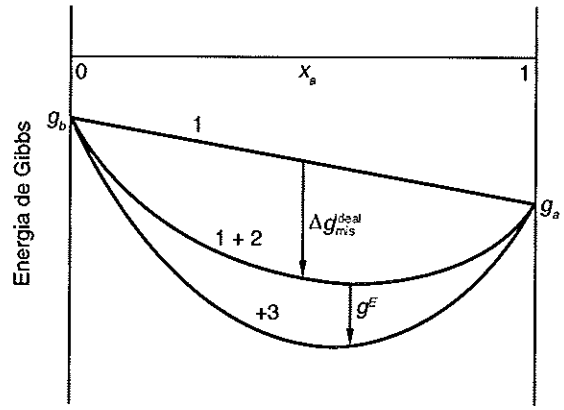


Figura 7.9 Gráfico dos diferentes termos da Equação (7.126) *contra* a fração molar do componente *a*. Neste caso, o parâmetro de Margules, *A*, é menor que zero.

simétricos, tais como o descrito no Exemplo 7.7. Modelos de coeficiente de atividade assimétricos serão apresentados na próxima seção.

A Figura 7.9 mostra o gráfico dos sucessivos termos no lado direito da Equação (7.126) em função da fração molar do componente *a*. Os componentes *a* e *b* têm energias de Gibbs de substância pura g_a e g_b, respectivamente. O primeiro termo simplesmente liga as energias de Gibbs das substâncias puras por meio de uma reta. O segundo termo, a energia de Gibbs de mistura de uma solução ideal, mostra que o aumento na entropia de uma mistura leva a uma diminuição da energia de Gibbs, representando, assim, um processo espontâneo. Este é o caso ilustrado na Figura 7.4. O terceiro termo representa o efeito da não-idealidade na energia de Gibbs total da solução. Consideremos primeiramente o caso em que $A < 0$. A Equação (7.123) mostra que esse caso corresponde à situação em que $\gamma_a < 1$ para o estado de referência de Lewis/Randall; isto é, o caso em que a interação entre moléculas diferentes é mais forte que a interação entre moléculas iguais. Como discutimos no Exemplo 7.9, quando comparamos interações entre moléculas diferentes a interações entre moléculas iguais, estamos comparando duas interações *a*-*b* com a soma de uma interação *a*-*a* e uma interação *b*-*b*. Como a Figura 7.9 ilustra, isto aumenta a tendência da solução a se misturar espontaneamente devido a uma diminuição de *g* ainda maior.

Vamos considerar agora o caso em que $A > 0$, ou seja, as interações entre moléculas iguais (*a*-*a* e *b*-*b*) são mais fortes que as interações entre moléculas diferentes (*a*-*b*). Nesse caso, existem duas tendências opostas: a misturação é favorecida entropicamente, enquanto a separação é favorecida em termos de energia. Em outras palavras, se as substâncias *a* e *b* se misturam, elas aumentam o grau de aleatoriedade; porém, se permanecerem separadas, elas diminuem as suas energias. O valor de *A* nos diz qual efeito predomina. Se *A* é pequeno, então os efeitos em termos de energia são desprezíveis em comparação com os efeitos entrópicos e as substâncias *a* e *b* se misturarão completamente. Nesse caso, a curva para *g* estaria ligeiramente acima da curva ideal 1 + 2 na Figura 7.9. Como alternativa, analisemos agora o caso em que as interações entre moléculas iguais são significativamente mais fortes que as interações entre moléculas diferentes e o valor de *A* é grande. Nesse caso, a energia de Gibbs em excesso levará a curva 1 + 2 de *g* tão para cima que ela oscilará e passará por um máximo (com dois mínimos correspondentes), como ilustra a Figura 7.10. A Figura 7.10*a* apresenta o gráfico análogo ao da Figura 7.9, enquanto a Figura 7.10*b* amplifica a parte da curva resultante de *g* que exibe o máximo. Já vimos que um sistema evolui espontaneamente para um estado em que ocorra uma diminuição da energia de Gibbs. Há uma faixa de composição na qual a mistura pode diminuir a sua energia de Gibbs separando-se em duas fases. Na Figura 7.10*b*, traçamos uma reta tangente que passa por baixo do máximo da energia de Gibbs tocando a curva da energia de Gibbs em dois pontos próximos dos mínimos. Uma mistura com composição entre esses dois pontos tangentes pode diminuir a sua energia de Gibbs dividindo-se em duas fases, uma fase rica em α e uma fase rica em β (veja a Figura 7.10*b*). Nessas condições, *a* e *b* são apenas parcialmente miscíveis (como óleo e água), uma vez que duas fases líquidas conduzem a uma energia de Gibbs menor. Nesse caso, temos o

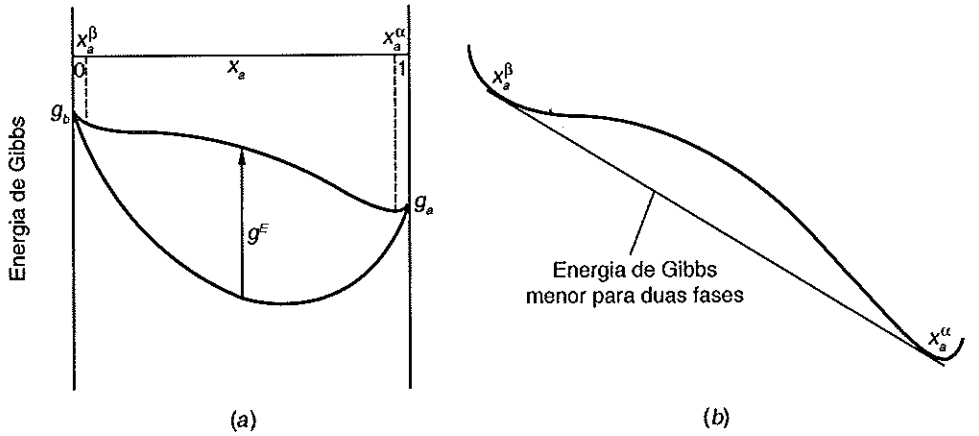


Figura 7.10 (*a*) Gráfico da energia de Gibbs *contra* a fração molar da substância *a*. Neste caso, o parâmetro de Margules, *A*, é muito maior que zero. *Observação*: em uma composição entre x^α e x^β, o sistema pode minimizar sua energia livre separando-se em duas fases. (*b*) Desenho ampliado da curva da energia de Gibbs.

equilíbrio líquido-líquido (ELL) entre duas fases líquidas que coexistem. Este fenômeno, chamado de miscibilidade parcial de fases líquidas, é freqüentemente utilizado em processos de separação. Por outro lado, se a fração molar total da substância *a* for menor que a do primeiro ponto tangente ou maior que a do segundo ponto tangente, somente uma fase estará presente. Embora tenhamos usado o modelo de Margules de um parâmetro para explorar o caso de miscibilidade parcial, este é um fenômeno geral que ocorre quando as interações atrativas entre espécies iguais dominam os efeitos entrópicos de misturação. O equilíbrio líquido-líquido será estudado em mais detalhe na Seção 8.2.

▶ EXEMPLO 7.10
Cálculo do Parâmetro de Margules por Meio dos Coeficientes de Atividade em Diluição Infinita

Considere uma mistura binária de cicloexano (*a*) e dodecano (*b*), a 39,33°C. Os coeficientes de atividade em diluição infinita são:[4]

$$\gamma_a^\infty = 0{,}88$$

e

$$\gamma_b^\infty = 0{,}86$$

Utilize esses dados para calcular o valor do parâmetro *A* da equação de Margules de um parâmetro.

SOLUÇÃO A partir da Equação (7.123), temos

$$\ln \gamma_a = \frac{A}{RT} x_b^2 \tag{E7.10A}$$

Em diluição infinita de *a*, a fração molar de *b* tende para 1 e a Equação (E7.10A) torna-se

$$\ln \gamma_a^\infty = \frac{A}{RT} = -0{,}13$$

Resolvendo para o parâmetro de Margules, obtém-se:

$$A = -332\,[\text{J/mol}] \tag{E7.10B}$$

Podemos aplicar a mesma metodologia para encontrar o valor do coeficiente de atividade de *b* em diluição infinita. Nesse caso,

$$\ln \gamma_b^\infty = \frac{A}{RT} = -0{,}15$$

e

$$A = -392\,[\text{J/mol}] \tag{E7.10C}$$

[4] J. Gmehling, U. Onken, e W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* (volumes múltiplos) (Frankfurt: DECHEMA, 1977—1980).

Estes valores divergem em 20%; entretanto, suas magnitudes são pequenas, de modo que em uma escala absoluta eles estão razoavelmente próximos. Na resolução de problemas, o melhor valor deve ser determinado por uma média das Equações (E7.10B) e (E7.10C), dando

$$A = -362\,[\text{J/mol}]$$ ◀

▶ EXEMPLO 7.11
Equação de Margules para o Estado de Referência da Lei de Henry

Considere um sistema binário de um gás a dissolvido em um solvente b. A lei de Henry é usada para o estado de referência de a e o estado de referência de Lewis/Randall para b. Se o coeficiente de atividade para b é dado pela expressão de Margules de um parâmetro

$$RT \ln \gamma_b = A x_a^2$$

determine a expressão para o coeficiente de atividade da substância a em termos do parâmetro A de Margules.

SOLUÇÃO Vamos começar com a expressão para o coeficiente de atividade de a usando o estado de referência de Lewis/Randall:

$$RT \ln \gamma_a = A x_b^2 \tag{E7.11A}$$

Também temos, por definição:

$$RT \ln \gamma_a = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_a}{x_a f_a} \right) \tag{E7.11B}$$

No limite de diluição infinita — isto é, quando $x_a \to 0$ e $x_b \to 1$ — a fugacidade de a tem que ser igual à constante da lei de Henry. Aplicando esta definição para as Equações (E7.11B) e (E7.11A), obtemos

$$\ln (\gamma_a^{\infty}) = \ln \left(\frac{\mathcal{H}_a}{f_a} \right) = \frac{A}{RT} \tag{E7.11C}$$

Por outro lado, o coeficiente de atividade com o estado de referência da lei de Henry é definido como

$$RT \ln (\gamma_a^{\text{Henry}}) = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_a}{x_a \mathcal{H}_a} \right) = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_a}{x_a f_a} \right) + RT \ln \left(\frac{f_a}{\mathcal{H}_a} \right) \tag{E7.11D}$$

em que a igualdade final na Equação (E7.11D) é obtida somando-se e subtraindo-se $RT \ln (f_a/\mathcal{H}_a)$. Substituindo as Equações (E7.11A) a (E7.11C) em (E7.11D), temos

$$RT \ln (\gamma_a^{\text{Henry}}) = A x_b^2 - A = A(x_b^2 - 1)$$ ◀

Modelos Assimétricos para g^E

Nesta seção, vamos apresentar outros modelos de g^E comumente utilizados para ajustar dados experimentais e quantificar a dependência dos coeficientes de atividade com a composição. De modo análogo à nossa abordagem para as equações de estado no Capítulo 4, vamos restringir a discussão dos modelos para g^E a alguns modelos mais comuns. Nosso objetivo é adquirir um pouco de experiência com as diferentes formas dessas equações. Assim, deve-se ressaltar que o nosso tratamento não é completo e que existem muitos outros modelos. Muitos dos outros modelos, porém, são obtidos a partir daqueles discutidos aqui.

A equação de Margules de um parâmetro tem somente um parâmetro, A. Se trocarmos as substância a e b, a equação para g^E permanece inalterada. Desse modo, este modelo prevê que a substância a se comporta exatamente como a substância b quando a quantidade da substância b é igual à da substância a. Esta representação do comportamento dos coeficientes de atividade em um sistema binário é denominada simétrica. O sistema mostrado à esquerda na Figura 7.11 exibe um comportamento simétrico. O gráfico de γ_b *contra* x_a é a imagem especular de γ_a *contra* x_a. Substâncias cujas interações intermoleculares são semelhantes no tipo e em magnitude mostram comportamento simétrico e podem ser bem descritas pela equação de Margules de um parâmetro. Por exemplo, a equação de Margules de um parâmetro poderia ser usada para descrever uma mistura com duas substâncias que só exibissem interações atrativas de London com aproximadamente a mesma intensidade e que fossem aproximadamente do mesmo tamanho.

Os coeficientes de atividade na direita da Figura 7.11 mostram comportamento assimétrico. Se desejamos considerar coeficientes de atividade assimétricos, precisamos incluir mais de

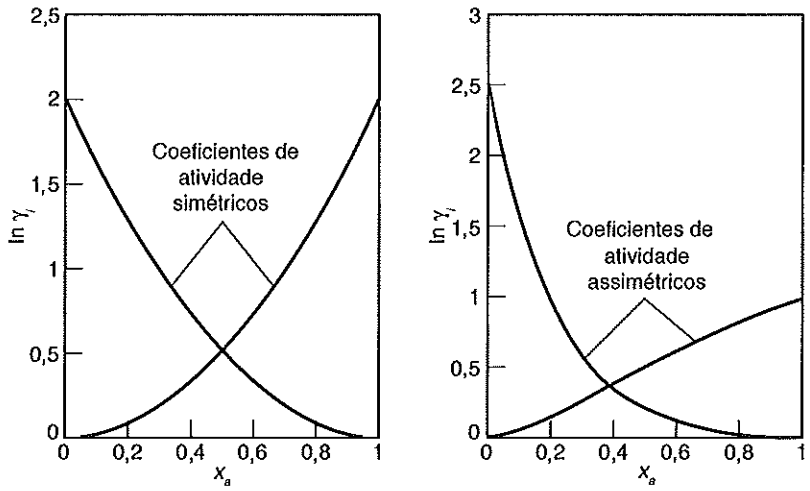


Figura 7.11 Ilustração de sistemas binários apresentando coeficientes de atividade simétricos (esquerda) e assimétricos (direita).

um parâmetro em nosso modelo para g^E. Uma forma direta de se quebrar a simetria é adicionar ao modelo um termo com $(x_a - x_b)$, como é feito a seguir:

$$g^E = x_a x_b[A + B(x_a - x_b)] \tag{7.127}$$

Observando a Equação (7.127) podemos verificar que, se trocarmos as substâncias a e b, o sinal do parâmetro B mudará. Podemos encontrar os coeficientes de atividade por diferenciação da Equação (7.127), tal como apresenta a Equação (7.110). Depois de alguma manipulação matemática, obtemos

$$RT \ln \gamma_a = (A + 3B)x_b^2 - 4Bx_b^3 \tag{7.128}$$

e

$$RT \ln \gamma_b = (A - 3B)x_a^2 + 4Bx_a^3 \tag{7.129}$$

As equações comumente utilizadas como modelos de g^E para sistemas binários e suas respectivas expressões para os coeficientes de atividade são apresentadas na Tabela 7.1. Os modelos estão ordenados em função de uma maior complexidade. Os parâmetros do modelo são determinados empiricamente por meio do ajuste de dados experimentais. Excluindo a equação de Margules de um parâmetro, qualquer uma dessas equações pode ser utilizada para modelar coeficientes de atividade assimétricos. Na verdade, mostra-se que nenhum desses modelos é sempre melhor que os demais na predição de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Embora um certo modelo possa apresentar melhores resultados para um sistema, um segundo modelo pode apresentar melhores resultados para um segundo sistema e um terceiro para um terceiro sistema e assim por diante. Por exemplo, os melhores ajustes de 3563 sistemas binários para dados de equilíbrio líquido-vapor são apresentados na coleção de dados DECHEMA.[5] Mesmo que se tenha mostrado como a equação de maior sucesso, a equação de Wilson mostrou os melhores ajustes para somente 30% dos dados. Cada um dos modelos assimétricos na Tabela 7.1 forneceu melhores ajustes para pelo menos 467 desses sistemas.

O programa de computador que acompanha este livro nos permite comparar o desempenho desses diferentes modelos para diferentes conjuntos de dados. A Tabela 7.2 compara os desempenhos quanto ao melhor ajuste dos dados experimentais para 16 sistemas binários presentes na coleção de dados DECHEMA.[6] Dois sistemas para cada uma das oito diferentes classes de sistemas binários são mostrados. Esses sistemas foram escolhidos ao acaso e os resultados não devem ser usados como indicativo de desempenho de um determinado modelo para um conjunto maior de sistemas binários. Ambos os resultados, o do programa

[5]S. M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering* (Boston: Butterworth, 1985).
[6]J. Gmehling et al., *Vapor-Liquid Equilibrium Data*.

TABELA 7.1 Equações comuns de Modelos de Coeficientes de Atividade para Sistemas Binários

Modelo	g^E	$RT\ln\gamma_a$	$RT\ln\gamma_b$
Margules de um parâmetro	Ax_ax_b	Ax_b^2	Ax_a^2
Margules de dois parâmetros	$x_ax_b[A+B(x_a-x_b)]$	$(A+3B)x_b^2-4Bx_b^3$	$(A-3B)x_a^2+4Bx_a^3$
ou	$x_ax_b[A_{ba}x_a+A_{ab}x_b]$	$x_b^2[A_{ab}+2(A_{ba}-A_{ab})x_a]$	$x_a^2[A_{ba}+2(A_{ab}-A_{ba})x_b]$
Van Laar	$x_ax_b\left(\frac{AB}{Ax_a+Bx_b}\right)$	$A\left(\frac{Bx_b}{Ax_a+Bx_b}\right)^2$	$B\left(\frac{Ax_a}{Ax_a+Bx_b}\right)^2$
Wilson	$-RT\begin{bmatrix}x_a\ln(x_a+\Lambda_{ab}x_b)+\\ x_b\ln(x_b+\Lambda_{ba}x_a)\end{bmatrix}$	$-RT\begin{bmatrix}\ln(x_a+\Lambda_{ab}x_b)+\\ x_b\left(\frac{\Lambda_{ba}}{x_b+\Lambda_{ba}x_a}-\frac{\Lambda_{ab}}{x_a+\Lambda_{ab}x_b}\right)\end{bmatrix}$	$-RT\begin{bmatrix}\ln(x_b+\Lambda_{ba}x_a)+\\ x_a\left(\frac{\Lambda_{ab}}{x_a+\Lambda_{ab}x_b}-\frac{\Lambda_{ba}}{x_b+\Lambda_{ba}x_a}\right)\end{bmatrix}$
NRTL*	$RTx_ax_b\left[\frac{\tau_{ba}\mathbf{G}_{ba}}{x_a+x_b\mathbf{G}_{ba}}+\frac{\tau_{ab}\mathbf{G}_{ab}}{x_b+x_a\mathbf{G}_{ab}}\right]$	$RTx_b^2\left[\frac{\tau_{ba}\mathbf{G}_{ba}^2}{(x_a+x_b\mathbf{G}_{ba})^2}+\frac{\tau_{ab}\mathbf{G}_{ab}}{(x_b+x_a\mathbf{G}_{ab})^2}\right]$	$RTx_a^2\left[\frac{\tau_{ba}\mathbf{G}_{ba}}{(x_a+x_b\mathbf{G}_{ba})^2}+\frac{\tau_{ab}\mathbf{G}_{ab}^2}{(x_b+x_a\mathbf{G}_{ab})^2}\right]$

*Do inglês Non Randon Two-Liquid — Modelo Não-Aleatório de Dois Líquidos.

TABELA 7.2 Resultados do Melhor Ajuste de Parâmetros, para os Modelos da Tabela 7.1, para Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor *

		Margules de 2 parâmetros				van Laar				Wilson				NRTL			
		Programa do Livro		DECHEMA		Programa do Livro		DECHEMA		Programa do Livro		DECHEMA		Programa do Livro		DECHEMA	
Sistema Binário	T	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)	DesvmedP (Torr)	DesvmaxP (Torr)
Água-Líquido Orgânico																	
Etanol e água	(75°C)	**3,93**	**11,00**	**5,91**	**11,55**	4,61	9,25	7,09	9,78	5,34	8,94	8,08	13,31	4,15	9,83	6,95	9,85
Água e Ácido Acético**	(80°C)	4,79	10,30	3,79	8,11	**4,38**	**11,86**	3,18	9,12	4,70	11,97	2,94	8,36	4,47	11,99	**1,74**	**2,70**
Hidrocarbonetos Alifáticos (C1-C6)																	
Metilciclopentano e benzeno	(60°C)	2,47	10,17	2,98	10,15	**2,46**	**10,20**	**2,97**	**10,19**	2,48	10,22	2,99	10,19	3,00	10,75	3,01	10,00
Hexano e benzeno	(25°C)	0,13	0,39	0,48	1,12	0,07	0,31	0,44	0,98	0,07	0,30	**0,43**	**0,92**	**0,06**	**0,31**	0,43	0,99
Hidrocarbonetos Alifáticos (C7-C18)																	
Clorofórmio e heptano	(25°C)	0,37	0,81	**0,41**	**0,82**	0,32	0,72	0,43	0,71	**0,30**	**0,73**	0,44	0,72	0,31	0,72	0,42	0,71
Piridina e nonano	(97°C)	**1,26**	**5,14**	**5,33**	**8,14**	1,42	3,88	5,67	7,48	1,64	5,10	5,65	8,98	1,63	5,61	5,77	8,98
Alcoóis																	
Etanol e tolueno	(60°C)	10,34	46,54	9,95	46,72	**10,32**	**46,42**	**9,93**	**46,64**	12,94	51,03	12,48	51,15	10,32	46,45	10,27	48,03
Etanol e 3-metilbutanol	(70°C)	4,77	9,85	8,13	13,28	4,77	9,85	8,13	13,28	**4,77**	**9,84**	**8,12**	**13,26**	4,77	9,85	8,30	13,67
Ácidos Carboxílicos, Ésteres																	
Clorobenzeno e ácido propiônico**	(40°C)	**0,89**	**1,80**	**0,21**	**0,41**	1,01	2,11	0,27	0,58	1,01	2,11	0,28	0,62	0,92	1,91	0,26	0,54
Acetato de metila e acetato de etila	(40°C)	**1,03**	**2,45**	**0,44**	**0,91**	1,12	2,58	0,53	1,11	1,14	2,62	0,59	1,17	1,09	2,55	0,51	1,09
Aldeídos, Éteres																	
Pentano e acetona	(25°C)	5,86	16,57	4,46	13,43	5,78	16,30	4,43	13,66	**4,00**	**8,14**	1,69	7,10	4,08	8,57	**1,53**	**5,52**
Heptano e éter butílico	(90°C)	20,95	32,21	**20,04**	**31,68**	20,88	31,50	20,45	31,18	21,80	32,81	20,87	32,43	**20,42**	**30,89**	20,55	32,45
Nitrogênio, Compostos com Enxofre																	
Dietilamina e trietilamina	(40°C)	3,04	10,84	2,47	7,64	2,40	5,23	2,66	5,03	2,88	10,70	**2,45**	**7,62**	**2,09**	**4,12**	2,45	7,68
Anilina e *n*-metilanilina	(145°C)	0,18	0,44	0,23	0,45	**0,18**	**0,40**	0,22	0,42	0,18	0,41	0,22	0,41	0,19	0,43	**0,20**	**0,39**
Hidrocarbonetos Aromáticos																	
Hexafluorobenzeno e *p*-xileno	(40°C)	**0,55**	**1,28**	**0,66**	**1,27**	0,63	1,51	0,76	1,51	0,65	1,53	0,78	1,53	0,60	1,39	0,74	1,48
Tolueno e clorobenzeno	(70°C)	**0,07**	**0,17**	**0,61**	**1,00**	0,07	0,17	0,51	1,07	0,43	0,65	0,59	1,00	0,07	0,17	0,51	1,07

*Valores em negrito indicam o modelo que apresenta o menor desvio médio e pode ser considerado como tendo o melhor ajuste. Para cada sistema binário, os melhores ajustes são indicados para o programa do livro e para os resultados obtidos com os dados do DECHEMA.

**Os valores apresentados pelo DECHEMA corrigem para a associação em fase gasosa; essa correção não está implementada no programa deste livro.

deste livro e os dados pelo DECHEMA, são mostrados. Os modelos foram testados por meio da comparação dos valores calculados da pressão do sistema pelos modelos com os valores experimentais. O desvio médio para um determinado modelo é denominado "DesvmedP", enquanto ao desvio máximo denomina-se "DesvmaxP". O modelo que tem o melhor desempenho, aquele com o menor valor de "DesvmedP", é mostrado em negrito, tanto para o programa deste livro quanto para os programas do DECHEMA. Pode-se verificar que todos os modelos se comportam razoavelmente bem e que certos modelos fornecem melhores resultados para certos sistemas. Uma discussão mais detalhada sobre o ajuste de parâmetros dos modelos por meio de funções objetivo é apresentada na Seção 8.1.

A equação de Margules de dois parâmetros é equivalente em termos funcionais à Equação (7.125):

$$g^E = x_a x_b [A_{ba} x_a + A_{ab} x_b] \tag{7.130}$$

Esta equação é algebricamente a mais simples entre os modelos assimétricos e também fornece predições razoáveis para muitos sistemas binários; ela pode até mesmo modelar sistemas cujos coeficientes de atividade apresentem um máximo ou um mínimo. A equação de van Laar é um outro modelo com dois parâmetros:

$$g^E = x_a x_b \left(\frac{AB}{Ax_a + Bx_b} \right) \tag{7.131}$$

Embora tenha sido desenvolvida com base na equação de estado de van der Waals, na prática os seus parâmetros são ajustados empiricamente. Os dois parâmetros A e B precisam ter o mesmo sinal para que o modelo possa representar toda a faixa de composição, e esse modelo não é capaz de representar extremos.

A equação de Wilson é dada por

$$g^E = -RT[x_a \ln (x_a + \Lambda_{ab} x_b) + x_b \ln(x_b + \Lambda_{ba} x_a)] \tag{7.132}$$

A equação de Wilson funciona bem para misturas de substâncias polares e apolares, tais como alcoóis e alcanos, sendo recomendada para esses casos. Também representa adequadamente misturas de hidrocarbonetos e é facilmente estendida para misturas multicomponentes. Entretanto, os parâmetros de Wilson, Λ_{ab} e Λ_{ba}, têm que ser restringidos a números positivos, de modo que a Equação (7.132) seja válida para o caso de diluição infinita. Além disso, a equação de Wilson não é capaz de descrever sistemas que exibam miscibilidade parcial, tais como o comportamento mostrado na Figura 7.10. A equação de Wilson é obtida a partir de uma base molecular. Os parâmetros de Wilson, Λ_{ab} e Λ_{ba}, podem ser relacionados aos parâmetros moleculares da seguinte maneira:

$$\Lambda_{ab} = \frac{v_b}{v_a} \exp\left(-\frac{\lambda_{ab}}{RT}\right) \tag{7.133}$$

e

$$\Lambda_{ba} = \frac{v_a}{v_b} \exp\left(-\frac{\lambda_{ba}}{RT}\right) \tag{7.134}$$

Os termos λ_{ab} e λ_{ba} representam parâmetros associados à energia que descrevem como a interação *a-a* ou *b-b*, respectivamente, diferem da interação *a-b*. O tamanho das moléculas também é levado em conta pela razão dos seus volumes molares. Os parâmetros λ_{ab} e λ_{ba} são relativamente independentes da temperatura; portanto, as Equações (7.133) e (7.134) podem ser utilizadas para se determinarem os parâmetros da equação de Wilson a uma dada temperatura quando eles forem conhecidos em uma outra temperatura.

O modelo NRTL (*nonrandom two-liquid*, o de dois líquidos não-aleatório) é dado por

$$g^E = RTx_a x_b \left[\frac{\tau_{ba} \mathbf{G}_{ba}}{x_a + x_b \mathbf{G}_{ba}} + \frac{\tau_{ab} \mathbf{G}_{ab}}{x_b + x_a \mathbf{G}_{ab}} \right] \tag{7.135}$$

na qual $\mathbf{G}_{ab} = \exp(-\alpha\, \tau_{ab})$ e $\mathbf{G}_{ba} = \exp(-\alpha\, \tau_{ba})$. Existem três parâmetros na equação NRTL, τ_{ab}, τ_{ba} e α. Ajustar de forma ótima esses parâmetros aos dados experimentais é mais complicado do que nos modelos previamente discutidos. Entretanto, a equação NRTL oferece uma

vantagem para sistemas que apresentam grandes desvios da idealidade, incluindo miscibilidade parcial e misturas de substâncias orgânicas com água. Assim como a equação de Wilson, a equação NRTL é obtida a partir de uma base molecular. Os dois primeiros parâmetros da equação NRTL, τ_{ab} e τ_{ba}, representam parâmetros associados à energia, descrevendo como a interação *b-b* ou *a-a*, respectivamente, difere da interação *a-b*. O terceiro parâmetro, α, representa um parâmetro entrópico relacionado com a *não-aleatoriedade* da mistura, isto é, a ordem de curto alcance e a orientação molecular.

Modelos mais sofisticados foram desenvolvidos para g^E a partir de princípios moleculares. Por exemplo, a teoria universal quase-química (UNIQUAC — *universal quasi-chemical*) é uma extensão da equação de Wilson. Ela divide a energia de Gibbs em excesso em duas partes, uma devida a uma contribuição entrópica (a parte combinatorial) e uma devida a uma contribuição em energia (a parte residual):

$$g^E = g^E_{\text{combinatorial}} + g^E_{\text{residual}} \tag{7.136}$$

O primeiro termo é determinado pelos tamanhos e formas das moléculas e requer somente dados dos componentes puros. O segundo termo baseia-se nas forças intermoleculares, semelhante à abordagem discutida no Exemplo 7.9. O modelo UNIQUAC é matematicamente mais complicado que os modelos discutidos anteriormente, mas tem apenas dois parâmetros ajustáveis aos dados experimentais.

Modelos de g^E para Sistemas Multicomponentes

Nos sistemas químicos de interesse, em geral temos normalmente mais de dois componentes. Nesta seção estudaremos de forma abreviada a extensão dos modelos anteriores de coeficiente de atividade para sistemas multicomponentes. Vamos iniciar com a extensão da equação de Margules de um parâmetro para um sistema ternário. A energia de Gibbs em excesso é dada da seguinte maneira:

$$g^E = A_{ab}x_a x_b + A_{ac}x_a x_c + A_{bc}x_b x_c \tag{7.137}$$

A Equação (7.137) quantifica as interações entre moléculas diferentes para cada um dos três pares de binários — *a-b*, *a-c* e *b-c* —, independentemente dos outros dois. Assim, os parâmetros que representam essas interações podem ser determinados por meio de dados correspondentes para os pares de binários em solução. Por exemplo, A_{ab} pode ser determinado a partir dos dados de uma solução binária somente de *a* e *b*. Novamente, os coeficientes de atividade estão relacionados às energias de Gibbs em excesso parciais molares através da Equação (7.110). Assim,

$$\begin{aligned}\overline{G}_a^E &= \left[\frac{\partial(n_T g^E)}{\partial n_a}\right]_{T,P,n_b,n_c} \\ &= A_{ab}\left[\frac{\partial\left(\dfrac{n_a n_b}{n_a+n_b+n_c}\right)}{\partial n_a}\right]_{T,P,n_b,n_c} + A_{ac}\left[\frac{\partial\left(\dfrac{n_a n_c}{n_a+n_b+n_c}\right)}{\partial n_a}\right]_{T,P,n_b,n_c} \\ &\quad + A_{bc}\left[\frac{\partial\left(\dfrac{n_b n_c}{n_a+n_b+n_c}\right)}{\partial n_a}\right]_{T,P,n_b,n_c}\end{aligned} \tag{7.138}$$

A Equação (7.138) simplificada

$$\overline{G}_a^E = A_{ab}\left(x_b^2 + x_b x_c\right) + A_{ac}\left(x_c^2 + x_b x_c\right) - A_{bc}(x_b x_c) \tag{7.139}$$

pode ser reescrita como

$$\overline{G}_a^E = RT\ln\gamma_a = A_{ab}x_b^2 + A_{ac}x_c^2 + (A_{ab} + A_{ac} - A_{bc})x_b x_c \tag{7.140}$$

De forma análoga, $$\overline{G}_b^E = RT\ln\gamma_b = A_{ab}x_a^2 + A_{bc}x_c^2 + (A_{ab} + A_{bc} - A_{ac})x_a x_c \quad (7.141)$$

e $$\overline{G}_c^E = RT\ln\gamma_c = A_{ac}x_a^2 + A_{bc}x_b^2 + (A_{ac} + A_{bc} - A_{ab})x_a x_b \quad (7.142)$$

Estendendo esta abordagem aos m componentes, podemos escrever a energia de Gibbs em excesso como

$$g^E = \sum_i \sum_j \frac{A_{ij}}{2} x_i x_j \quad (7.143)$$

com $A_{ii} = 0$ e $A_{ij} = A_{ji}$.

A equação de Wilson costuma ser utilizada para misturas multicomponentes. Ela é relativamente simples, representa bem muitos sistemas e, além disso, só depende de dados de sistemas binários. Para um sistema de m componentes, a energia de Gibbs em excesso é escrita como

$$g^E = -RT\sum_{i=1}^{m} x_i \ln\left(\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{ij}\right) \quad (7.144)$$

na qual o parâmetro de Wilson $\Lambda_{ii} = 1$. O coeficiente de atividade do componente k na mistura determinado a partir da Equação (7.144) é:

$$\ln\gamma_k = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{kj}\right) - \sum_{i=1}^{m} \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{ij}} \quad (7.145)$$

Outros modelos de coeficiente de atividade semelhantes aos modelos para sistemas binários apresentados na Tabela 7.1 também estão disponíveis. Em alguns casos, porém, são necessários dados para as interações ternárias *a-b-c*.

Dependência de g^E em Função da Temperatura e da Pressão

Como a fugacidade é definida à mesma temperatura que o estado de referência, às vezes é útil determinar a dependência dos coeficientes de atividade com a temperatura por meio da energia de Gibbs em excesso. A relação entre propriedades fundamentais para sistemas multicomponentes pode ser escrita para funções em excesso. Para a energia de Gibbs em excesso, obtemos

$$dG^E = V^E dP - S^E dT + \sum \overline{G}_i^E dn_i \quad (7.146)$$

A diferenciação da Equação (7.146) fornece

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial P}\right)_{T,n_i} = v^E = \Delta v_{\text{mis}} \quad (7.147)$$

e $$\left(\frac{\partial g^E/T}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{-h^E}{T^2} = \frac{-\Delta h_{\text{mis}}}{T^2} \quad (7.148)$$

As Equações (7.147) e (7.148) mostram como uma expressão para energia de Gibbs varia com a P e a T, respectivamente, em termos de propriedades experimentalmente disponíveis. Assim, um modelo para g^E ajustado para um dado conjunto de condições experimentais pode ser estendido a outros valores de P e T. O volume e a entalpia de mistura foram discutidos na Seção 6.3. Você consegue pensar em como medir as grandezas do lado direito das Equações (7.147) e (7.148), o volume de mistura e a entalpia de mistura, respectivamente, no laboratório?

Quando esses dados não estiverem disponíveis, é de interesse considerar dois casos limites para a dependência de g^E com a temperatura. Podemos escrever a energia de Gibbs em excesso como

$$g^E = h^E - Ts^E \tag{7.149}$$

No primeiro caso, consideramos toda a não-idealidade associada aos efeitos de energia. Temos feito isto de forma implícita ao longo deste capítulo. Nesse caso, as forças de atração entre os componentes da mistura são diferentes, mas o tamanho e a forma dos componentes são essencialmente os mesmos. Conseqüentemente, s^E é desprezível e a Equação (7.149) torna-se

$$g^E = h^E = \Delta h_{\text{mis}} \tag{7.150}$$

A substituição da Equação (7.150) na Equação (7.148) e a diferenciação dão

$$\left(\frac{\partial g^E/T}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{-g^E}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial g^E}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{-g^E}{T^2} \tag{7.151}$$

Desse modo, temos necessariamente

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial T}\right)_{P,n_i} = 0 \tag{7.152}$$

A integração da Equação (7.152) fornece

$$g^E = \text{const} = RT\sum x_i \ln \gamma_i \tag{7.153}$$

Pode-se verificar que a soma dos coeficientes de atividade é inversamente proporcional à temperatura. Neste caso, dizemos que temos uma solução **regular**.

O outro extremo consiste no caso em que a natureza química dos componentes é essencialmente a mesma, mas os tamanhos e as formas são diferentes. Assim, toda a não-idealidade está associada a efeitos entrópicos. Por exemplo, este seria o caso de um polímero em solução. Neste caso, h^E é desprezível e a Equação (7.149) se torna

$$\frac{g^E}{T} = -s^E \tag{7.154}$$

De modo que

$$\left(\frac{\partial g^E/T}{\partial T}\right)_{P,n_i} = 0 \tag{7.155}$$

Assim, a energia de Gibbs em excesso é escrita como

$$\frac{g^E}{T} = \text{const} = R\sum x_i \ln\gamma_i \tag{7.156}$$

Podemos ver que a soma dos coeficientes de atividade é independente da temperatura. Sistemas que apresentam este comportamento são denominados **atérmicos**. Na verdade, as soluções podem sofrer desvios devido aos dois efeitos: o efeito associado à energia e o efeito entrópico. Neste caso a dependência em relação à temperatura está entre os dois casos mencionados anteriormente.

De maneira semelhante, podemos determinar a dependência do coeficiente de atividade em relação à temperatura e à pressão. A partir das Equações (7.109) e (7.71) temos

$$\mu_i - \mu_i^{\text{ideal}} = RT\ln\gamma_i \tag{7.157}$$

Derivando a Equação (7.157) em relação a P, mantendo T e x constantes, temos:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{1}{RT}\left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x} - \left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T\right] = \frac{\overline{V}_i - v_i}{RT} \tag{7.158}$$

Analogamente, a derivação da Equação (7.157) em relação a T nos fornece

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{1}{RT}\left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,x} - \left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_P\right] - \frac{1}{RT^2}(\overline{G}_i - g_i) = \frac{\overline{S}_i - s_i}{RT} - \frac{\overline{G}_i - g_i}{RT^2} \tag{7.159}$$

Aplicando a definição da energia de Gibbs à Equação (7.159), obtemos

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\overline{H}_i - h_i}{RT^2} \tag{7.160}$$

Podemos empregar os métodos apresentados na Seção 6.3 para obter valores para o lado direito das Equações (7.158) e (7.160).

▶ EXEMPLO 7.12
Cálculo da Variação do Parâmetro de Margules com a Temperatura

Os dados de entalpia de mistura[7] para benzeno(1)—cicloexano(2), a 18°C, foram ajustados à seguinte expressão:

$$\Delta h_{\text{mis}} = 3250 x_1 x_2 [\text{J/mol}] \tag{E7.12A}$$

O parâmetro A da equação de Margules de um parâmetro, a 10°C, é igual a 1401[J/mol]. Calcule A a 60°C. Compare com os dados da literatura.

SOLUÇÃO A partir da Equação (7.148):

$$\left(\frac{\partial g^E/T}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \frac{-h^E}{T^2} = \frac{-\Delta h_{\text{mis}}}{T^2} \tag{7.148}$$

O uso da equação de Margules de um parâmetro, $g^E = Ax_1x_2$, e da substituição da Equação (E7.12A) na Equação (7.148), fornece

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{-3250}{T^2}dT \tag{E7.12B}$$

Admitindo que a entalpia de mistura é constante com a temperatura, podemos integrar a Equação (E7.12B), e obter

$$A_{333} = 333\left[3250\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{283}\right) + \frac{A_{283}}{283}\right] = 1072\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$$

O valor de A obtido diretamente a partir de dados experimentais é (veja o Problema 8.26):

$$A = 1143[\text{J/mol}]$$

Esses dois valores só diferem em aproximadamente 5%. ◀

Abordagem de Equação de Estado para a Fase Líquida

Na Seção 7.3, estudamos o uso de equações de estado para calcular a fugacidade na fase vapor por meio do coeficiente de fugacidade. Esta abordagem pode ser usada na fase líquida, na qual

$$\hat{f}_i^l = x_i \hat{\varphi}_i^l P \tag{7.161}$$

e

$$\mu_i^l - g_i^0 = -\int_{\left(\frac{\sum_i RT}{P_{\text{baixa}}}\right)}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} dV = RT \ln\left[\frac{\hat{f}_i^l}{y_i P_{\text{baixa}}}\right] \tag{7.162}$$

[7] E. W. Washburn (ed.), International Critical Tables (Vol. V) (Nova York: McGraw-Hill, 1929).

Porém, a sua aplicação é muito mais limitada em líquidos do que na fase vapor. A Equação (7.162) depende da precisão de uma equação de estado para descrever o comportamento de misturas líquidas. Tal comportamento é muito difícil de quantificar devido à imprecisão das regras de mistura para líquidos, que apresentam interações muito mais fortes que os gases. Além disso, na Equação (7.162), a equação de estado tem que ser válida em toda a faixa de integração, desde baixas densidades, estado de gás ideal, até as altas densidades de um líquido. Portanto, para fases condensadas em geral é preferível a abordagem de coeficiente de atividade discutida anteriormente.

▶ 7.5 FUGACIDADE EM FASE SÓLIDA

A fugacidade de uma fase sólida pode ser tratada de forma análoga à de uma fase líquida — determinando-se quão "ativo" é um sólido em relação a um estado de referência constituído por um sólido ideal.

Sólidos Puros

Se for constituído somente de substância pura, o sólido é, por definição, ideal (todas as forças intermoleculares são iguais). Nesse caso, o coeficiente de atividade do sólido é 1:

$$\Gamma_i^{\text{sólido puro}} = 1 \tag{7.163}$$

Observe que usamos uma letra maiúscula, Γi, para identificar a fase sólida. A fugacidade do sólido é igual à fugacidade da substância pura:

$$\hat{f}_i^s = f_i^s \tag{7.164}$$

Soluções Sólidas

Soluções sólidas estão encontrando muitas aplicações devido às suas notáveis propriedades como materiais. Por exemplo, é possível construir supercondutores de altas temperaturas com a utilização de cerâmicas (óxidos), tais como $Ba_xY_{1-x}Cu_yO_{4-y}$. Estas *soluções sólidas* podem ser tratadas da mesma maneira que soluções líquidas, isto é, definindo-se um estado de referência e utilizando-se um modelo para g^E. Neste caso,

$$\hat{f}_i^s = X_i \Gamma_i f_i^s \tag{7.165}$$

Para se obter a fugacidade de uma substância em uma solução sólida, podemos usar a mesma abordagem de soluções líquidas (Seção 7.4).

Interstícios e Vacâncias em Cristais

Um cristal perfeito é composto de uma rede com um átomo em cada um dos pontos da rede. Na natureza, não encontramos cristais perfeitos. Quando não existe um átomo em um ponto da rede, diz-se que existe uma *vacância*. Se um átomo extra é encontrado entre pontos da rede, temos um *interstício*. O estado de menor energia é o estado de um cristal perfeito. Porém, as vacâncias e os interstícios criam uma entropia maior. Novamente, podemos utilizar o conceito da energia de Gibbs para calcular as concentrações de interstícios e vacâncias de forma quantitativa. Neste caso, usaremos os conceitos a serem desenvolvidos no Capítulo 9 para determinar as concentrações de interstícios e vacâncias. Este assunto será estudado na Seção 9.8.

▶ 7.6 RESUMO

Neste capítulo, definiu-se **fugacidade** como uma alternativa ao potencial químico como critério para o equilíbrio químico das substâncias químicas. A fugacidade é mais simples para os cálculos de engenharia. Ela é definida como

$$\mu_i - \mu_i^o \equiv RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \right] \tag{7.7}$$

Para aplicar esta definição, temos que definir um **estado de referência** (°) de maneira clara. O critério para o equilíbrio químico entre as fases α e β pode ser reformulado em termos de fugacidade como

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} \tag{7.20}$$

Para resolver a Equação (7.20) para a composição do componente i em cada uma das fases em equilíbrio, foram desenvolvidas expressões para a fugacidade em fase vapor e em fase condensada. A diferença na expressão da fugacidade para uma fase vapor e para uma fase condensada geralmente reside na escolha do estado de referência.

A fugacidade na **fase vapor** geralmente é calculada por meio de um **estado de referência de gás ideal**. Assim, o estado de referência para a substância pura i está a uma pressão baixa o suficiente para que ela se comporte como um gás ideal, à temperatura do sistema, como estabelece a definição da Equação (7.7). Para o componente i em uma mistura, também especificamos que o estado de referência tem a mesma composição da mistura. Podemos formular a fugacidade em termos do **coeficiente de fugacidade** — uma grandeza adimensional que compara a fugacidade do componente i com a pressão parcial que o componente i teria se fosse um gás ideal:

$$\hat{\varphi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{P_{i,\text{sis}}} = \frac{\hat{f}_i}{y_i P_{\text{sis}}} \tag{7.9}$$

Um coeficiente de fugacidade igual a 1 representa o caso em que as forças atrativas e as forças repulsivas se igualam e geralmente é indicativo de um gás ideal. Se $\hat{\phi}_i < 1$, as forças atrativas dominam o comportamento do sistema, enquanto $\hat{\phi}_i > 1$ indica que as forças repulsivas são mais fortes. A fugacidade e o coeficiente de fugacidade para as substâncias puras e para as misturas podem ser calculados com os dados disponíveis em tabelas de propriedades termodinâmicas, utilizando-se equações de estado ou através de correlações generalizadas. No caso de misturas, existem três níveis de rigor no cálculo para se determinar o coeficiente de fugacidade.

1. Podemos resolver todo o problema com os coeficientes de fugacidade dependentes da composição. Esta abordagem é tão precisa quanto as regras de mistura utilizadas:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\varphi}_i^v P \qquad \text{máximo rigor} \tag{7.33}$$

2. Como uma primeira aproximação, podemos aplicar a **regra de Lewis da fugacidade** e calcular o coeficiente de fugacidade baseando-nos no valor para o componente puro, tal como discutimos na Seção 7.3. A vantagem dessa abordagem é que não são necessárias regras de mistura, sendo matematicamente muito mais fácil:

$$\hat{f}_i^v = y_i \varphi_i^v P \qquad \text{regra de Lewis da fugacidade} \qquad \text{primeira aproximação} \tag{7.52}$$

3. Como uma segunda aproximação, podemos supor comportamento de **gás ideal**, caso em que não há força intermolecular presente e a fugacidade do componente i é igual à sua pressão parcial:

$$\hat{f}_i^v = y_i P \qquad \text{gás ideal} \qquad \text{segunda aproximação}$$

Para as fases líquida ou sólida, escolhemos uma **solução ideal** como estado de referência. Em nível molecular, define-se uma solução como ideal quando as interações intermoleculares forem *iguais* para todos os componentes da mistura. Esta idealização resulta em uma relação linear em fração molar entre a fugacidade da mistura e a fugacidade do componente puro. Existem duas escolhas comuns para o estado de referência. O estado de referência da **regra de Lewis/Randall** é baseado nas interações características do componente puro i, isto é, na interação i-i:

$$f_i^{\text{ideal}} = f_i^o = f_i \tag{7.69}$$

O estado de referência da **lei de Henry** pode ser interpretado como um fluido hipotético, puro, no qual a energia característica das interações é aquela entre uma molécula i e as demais moléculas j, isto é, as interações i-j:

$$f_i^{\text{ideal}} = f_i^o = \mathcal{H}_i \tag{7.70}$$

Para quantificar o estado de referência de Lewis/Randall, temos que encontrar o valor da fugacidade do componente puro i, f_i^l, à T e à P da mistura. A Equação (7.84), que usa a **correção de Poynting**, mostra como a fugacidade do componente puro varia com a pressão. De forma análoga, podemos aplicar a rede termodinâmica para determinar como a constante da lei de Henry varia com a temperatura e com a pressão, conforme dado pelas Equações (7.92) e (7.93), respectivamente.

O **coeficiente de atividade** é usado para quantificar quanto a fugacidade de um determinado componente se desvia do valor que ela teria em uma solução ideal. Esse coeficiente é definido da seguinte forma:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^{\text{ideal}}} = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i f_i^o} \tag{7.71}$$

Como o coeficiente de atividade está associado à quantidade relativa de interações entre moléculas diferentes em relação às interações entre moléculas iguais, seu valor varia segundo a composição. Seu valor também depende da escolha de um determinado estado de referência. De maneira análoga, a **atividade** do componente i, a_i, compara a fugacidade do componente i no líquido com a fugacidade do componente puro em seu estado de referência. A equação de Gibbs-Duhem nos permite correlacionar os coeficientes de atividade dos diferentes componentes de uma mistura e, assim, testar a **consistência termodinâmica**.

A **energia de Gibbs em excesso**, g^E, constitui a base a partir da qual os coeficientes de atividade de *todos* os componentes de uma mistura podem ser obtidos de uma única expressão com dependência quantitativa em composição. A energia de Gibbs em excesso é definida como a diferença entre o valor da energia de Gibbs real e um valor hipotético que ela teria em uma solução ideal à mesma pressão, temperatura e composição da mistura real. Nossa abordagem para calcular os valores de γ_i e, assim, determinar a fugacidade de uma fase líquida ou de uma fase sólida é propor uma expressão analítica para a energia de Gibbs em excesso, g^E. Ajustamos, então, empiricamente os parâmetros nessa expressão usando os dados experimentais. Os coeficientes de atividade para cada componente i da mistura podem ser determinados por meio do cálculo da energia de Gibbs em excesso parcial molar, como mostra a Equação (7.110). Desta forma, necessitamos somente de *um* modelo para g^E para obter os coeficientes de atividade de *todos* os componentes.

A **equação de Margules de um parâmetro** constitui o exemplo não-trivial mais simples de um **modelo de coeficiente de atividade**. Em nível molecular, o parâmetro A de Margules de um parâmetro é proporcional à diferença entre a energia potencial da interação entre moléculas diferentes e a energia potencial da interação entre moléculas iguais. Esta equação é limitada para sistemas em que os coeficientes de atividade são **simétricos**. Outros modelos de coeficiente de atividade podem ser usados para sistemas **assimétricos**, como, por exemplo, a **equação de Margules de dois parâmetros**, a **equação de van Laar**, a **equação de Wilson** e a **equação NRTL**. As expressões para esses modelos e seus respectivos coeficientes de atividade para misturas binárias são apresentados na Tabela 7.1. O programa de computador ThermoSolver que vem com este livro possibilita que se determinem os parâmetros para os modelos de coeficiente de atividade a partir de dados experimentais. As equações usadas para se aplicar a equação de Margules de um parâmetro e a equação de Wilson para se obterem os coeficientes de atividade em misturas multicomponentes são dadas na Seção 7.4. A **abordagem de equação de estado** também pode ser utilizada para as fases líquida e sólida. Esta abordagem é semelhante àquela adotada para a fugacidade da fase vapor.

▶ 7.7 PROBLEMAS

7.1 Calcule a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do vapor d'água a (a) 2 MPa e 500°C; (b) 50 MPa e 500°C.

7.2 Considere a equação de estado de Berthelot:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2}$$

(a) Obtenha as expressões para a fugacidade e o coeficiente de fugacidade de uma substância pura. (b) Use os resultados do Problema 4.22 para escrever as expressões obtidas na parte (a) em termos da pressão, da temperatura e do volume reduzidos.

7.3 Obtenha a expressão para a fugacidade e o coeficiente de fugacidade de uma substância pura utilizando a equação de estado de Redlich-Kwong.

7.4 Obtenha a expressão para a fugacidade e o coeficiente de fugacidade de uma substância pura utilizando a equação de estado de Peng-Robinson.

7.5 Calcule a fugacidade da água a 647 K e 114 atm usando (a) as tabelas de vapor; (b) a equação de van der Waals; (c) correlações generalizadas. Qual valor você acha mais correto?

7.6 Calcule a fugacidade e o coeficiente de fugacidade, a 500°C e 150 bar, das seguintes substâncias puras: (a) CH_4; (b) C_2H_6; (c) NH_3; (d) $(CH_3)_2CO$; (e) C_6H_{12}; (f) CO. Dê uma explicação para a magnitude relativa dos valores obtidos a partir de conceitos moleculares.

7.7 Tem-se um gás puro, a 30 bar e 300 K. O fator de compressibilidade (z) nessas condições é igual a 0,9. Calcule, o melhor que você possa, a fugacidade e o coeficiente de fugacidade.

7.8 Dados experimentais obtidos entre 0 e 50 bar permitem calcular a fugacidade de um gás pela equação como:

$$f = P\exp(-CP)$$

na qual P é a pressão em bar e C é uma constante que só depende da temperatura. Para a região de 0°C até 100°C, C é dado por:

$$C = -0{,}065 + \frac{30}{T}$$

em que T está em kelvins.
(a) Encontre uma equação de estado para esse gás que seja válida de 0°C até 100°C.
(b) Qual é o volume molar (em m³/mol) a 80°C e 30 bar?

7.9 Considere um sistema que contenha sulfeto de hidrogênio puro a 300 K e 20 bar. A equação de estado a seguir caracteriza adequadamente o comportamento PvT do H_2S nestas condições:

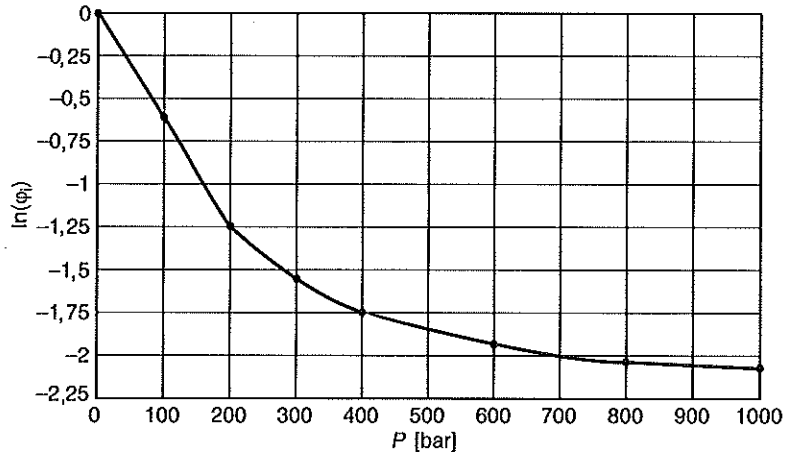
$$Pv = RT\left[1 + \frac{PT_c}{P_cT}\left(0{,}083 - \frac{0{,}422T_c^{1{,}6}}{T^{1{,}6}}\right)\right]$$

Utilizando esta equação de estado, determine a fugacidade e o coeficiente de fugacidade.

7.10 Os dados a seguir se referem ao etileno a 24,95°C. Utilizando esses dados, calcule a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do etileno a 50,5 bar e 24,95°C.

P [bar]	v [m³/mol]
1,0	$2{,}45 \times 10^{-2}$
5,1	$4{,}78 \times 10^{-3}$
10,1	$2{,}32 \times 10^{-3}$
15,2	$1{,}50 \times 10^{-3}$
20,2	$1{,}08 \times 10^{-3}$
25,3	$8{,}34 \times 10^{-4}$
30,3	$6{,}66 \times 10^{-4}$
35,4	$5{,}44 \times 10^{-4}$
40,4	$4{,}52 \times 10^{-4}$
45,5	$3{,}78 \times 10^{-4}$
50,5	$3{,}17 \times 10^{-4}$

7.11 A figura a seguir é um gráfico do log natural do coeficiente de fugacidade, $\ln(\varphi_i)$, do NH_3 puro em função da pressão à temperatura de 100°C. A partir desse gráfico determine, o melhor possível, o volume molar dessa substância a 500 bar e 100°C.



7.12 Considere uma mistura dos componentes 1, 2 e 3. A equação de estado a seguir representa a fase vapor:

$$Pv = RT + P^2[A(y_1 - y_2) + B]$$

onde $\frac{A}{RT} = -9{,}0 \times 10^{-5}[1/\text{atm}^2]$, $\frac{B}{RT} = 3{,}0 \times 10^{-5}[1/\text{atm}^2]$

e y_1, y_2 e y_3 são as frações molares dos componentes 1, 2 e 3, respectivamente.

Uma mistura em fase vapor com 1 mol do componente 1, 2 moles do componente 2, e 2 moles do componente 3 é resfriada até 300 K, à pressão constante de 50 atm, à qual parte do vapor se condensa em uma fase líquida.

(a) Obtenha a expressão do coeficiente de fugacidade do componente 1 puro no vapor, φ_1^v, e a expressão do coeficiente de fugacidade do componente 1 na mistura, $\hat{\varphi}_1^v$.

(b) Se a fugacidade do componente 1 no líquido, $\hat{f}_1^l$, é 15 atm, calcule a fração molar do componente 1 no vapor que está em equilíbrio com o líquido.

7.13 Um mistura contendo 2 moles de propano (1), 3 moles de butano (2) e 5 moles de pentano (3) está em um reservatório a 30 bar e 200°C. As constantes de van der Waals para essas substâncias são:

Substância	$a[\text{Jm}^3\text{mol}^{-2}]$	$b[\text{m}^3/\text{mol}]$
Propano	0,94	$9{,}06 \times 10^{-5}$
Butano	1,45	$1{,}22 \times 10^{-4}$
Pentano	1,91	$1{,}45 \times 10^{-4}$

Determine a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do propano usando as seguintes aproximações:

(a) a regra de Lewis da fugacidade

(b) a forma de virial da equação de van der Waals truncada no segundo termo

7.14 Considere um sistema ternário constituído de metano (a), etano (b) e propano (c), a 25°C e 15 bar. Admita que esse sistema pode ser representado pela equação de virial truncada no segundo termo:

$$z = 1 + \frac{B_{\text{mis}}}{v}$$

A 25°C, os segundos coeficientes de virial [cm^3/mol] são:

B_{aa}	−42
B_{bb}	−185
B_{cc}	−399
B_{ab}	−93
B_{ac}	−139
B_{bc}	−274

(a) Obtenha uma expressão para o coeficiente de fugacidade do metano na mistura.

(b) Calcule a fugacidade e o coeficiente de fugacidade do metano para uma mistura com 20% (em mol) de metano, 30% de etano e 50% de propano.

(c) Repita as partes (a) e (b) usando a regra de Lewis da fugacidade.

7.15 Considere uma mistura binária dos componentes a e b que obedece à equação de estado de Redlich-Kwong com as regras de mistura de van der Waals. Mostre que o coeficiente de fugacidade do componente a em uma mistura binária de a e b é dado por

$$\ln(\hat{\varphi}_a) = \ln\left[\frac{RT}{Pv}\right] - \ln\left[1 - \frac{b}{v}\right] + b_a\left[\frac{1}{v-b} - \frac{a}{bRT^{1,5}(v+b)}\right] + \frac{1}{bRT^{1,5}}\left[\frac{b_a a}{b} - 2\sqrt{a_a a}\right]\ln\left[1 + \frac{b}{v}\right]$$

7.16 Considere uma mistura de CH_4 e H_2S, a 444 K e 70 bar. Utilize os resultados do Exemplo 7.4 para fazer um gráfico do coeficiente de fugacidade do metano em função da fração molar de metano usando a equação de estado e as regras de mistura de van der Waals. Compare os resultados com aqueles obtidos pelo programa de computador do livro, ThermoSolver, usando a equação de estado de Peng-Robinson.

7.17 Considere uma mistura de CH_4 e H_2S, a 444 K e 70 bar. Utilize os resultados do Problema 7.15 para fazer um gráfico do coeficiente de fugacidade do metano em função da fração molar de metano usando a equação de estado de Redlich-Kwong com as regras de mistura de van der Waals. Compare os resultados com aqueles obtidos pelo programa de computador do livro, ThermoSolver, usando a equação de estado de Peng-Robinson.

7.18 Considere uma mistura de CH_4 e H_2S, a 444 K e 70 bar. Calcule o coeficiente de fugacidade do metano em uma mistura eqüimolar para cada um dos itens a seguir:
(a) os resultados do Exemplo 7.4;
(b) os resultados do Problema 7.15;
(c) as correlações generalizadas com as regras de Kay de mistura;
(d) o ThermoSolver usando a equação de estado de Peng-Robinson.
Como os resultados dos itens (a) a (d) podem ser comparados?

7.19 Deseja-se representar uma mistura binária dos componentes a e b, a 127°C e 80 bar, pela equação de virial. A 127°C, os segundos coeficientes de virial são

$$B_{aa} = -16\left[\text{cm}^3/\text{mol}\right] \quad \text{e} \quad B_{bb} = -101\left[\text{cm}^3/\text{mol}\right]$$

Sabe-se também que, à diluição infinita — isto é, quando $y_a \to 0$ —, o valor do coeficiente de fugacidade é $\hat{\phi}_a^{\infty} = 1{,}08$. Calcule o melhor possível o valor de B_{ab}.

7.20 Uma mistura binária dos componentes 1 e 2 pode ser descrita pela seguinte equação de estado:

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{a}{\sqrt{v^3 T}}$$

com a regra de mistura

$$a_{\text{mis}} = y_1 a_1 + a_2 y_2$$

Os coeficientes dos componentes puros são dados por

$$a_1 = 800\left[(\text{Jm}^{1,5}\text{K}^{0,5})/\text{mol}^{1,5}\right] \quad \text{e} \quad a_2 = 500\left[(\text{Jm}^{1,5}\text{K}^{0,5})/\text{mol}^{1,5}\right]$$

Considere uma mistura em fase vapor constituída por 1 mol do componente 1 e 2 moles do componente 2 ocupando um volume de 6 L a 500 K.
(a) Determine o coeficiente de fugacidade da mistura, $\hat{\phi}_1$.
(b) Em quanto a resposta se alteraria se obtivéssemos uma solução aproximada usando a regra de Lewis da fugacidade?

7.21 Verifique que

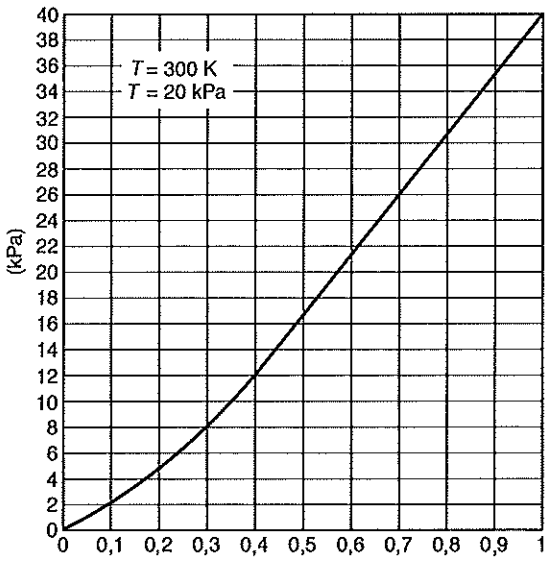
$$\left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T = v_i = RT\left(\frac{\partial(\ln f_i)}{\partial P}\right)_T$$

7.22 Deseja-se determinar a fugacidade da água a 300°C e 300 bar. Utilizando somente dados de vapor saturado e de vapor superaquecido das tabelas de vapor, determine, tão precisamente quanto possível, a fugacidade da água a 300°C e 300 bar. Especifique qualquer hipótese utilizada.

7.23 Qual é a fugacidade do n-butano líquido puro a 260 K às seguintes pressões: (a) 1 bar; (b) 200 bar? Admita a massa específica do butano líquido, 0,579 g/cm³, como sendo independente da pressão.

7.24 Determine a fugacidade da acetona líquida pura a 100 bar e 382 K. O volume molar do líquido é 73,4 [cm³/mol]. Admita que v_i não varia com a pressão.

7.25 Considere uma mistura binária de a e b, a $T = 300$ K e $P = 20$ kPa. O gráfico da fugacidade do componente a em função da fração molar é mostrado a seguir. Use a lei de Henry como o estado de referência para o componente a e a regra de Lewis/Randall para o componente b. Descreva detalhadamente a sua resolução.

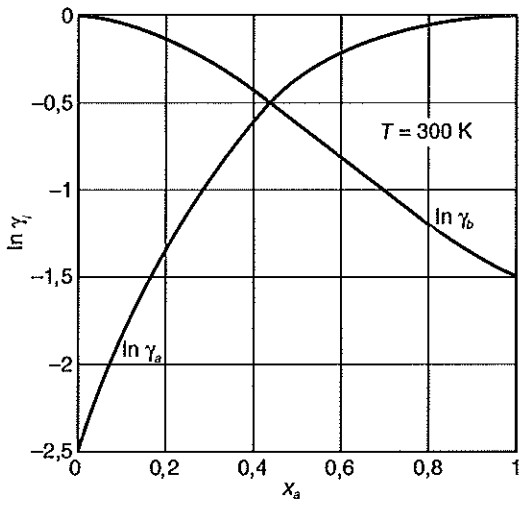


(a) Qual é a constante da lei de Henry, $\mathcal{H}_a$, para o componente a?
(b) Qual é o coeficiente de atividade para o componente a em $x_a = 0{,}4$? Em $x_a = 0{,}8$? (Lembre-se do estado de referência da lei de Henry!). Descreva detalhadamente a sua resolução.
(c) O coeficiente de atividade para o componente b em $x_a = 0{,}4$ é maior ou menor que 1? Explique sua resposta.
(d) A interação a-b é mais forte que as interações entre as moléculas dos componentes puros? Explique sua resposta.
(e) Considere a fase vapor como sendo ideal. Qual é a fração molar de a na fase vapor em equilíbrio com 40% de a no líquido?

7.26 Em geral, a lei de Henry é um estado de referência conveniente para um componente diluído em fase líquida para cálculos de equilíbrio.
(a) Considere uma solução de acetona (1) em água (2) *contra* uma solução de metano (1) em água (2). Que solução tem a maior constante da lei de Henry, $\mathcal{H}_i$? Explique sua resposta.
(b) Considere uma mistura binária de (a) e (b) em que a constante da lei de Henry para o componente a, $\mathcal{H}_a$, a uma dada temperatura, é igual à fugacidade do componente a puro, f_a. Faça o gráfico do coeficiente de atividade, γ_a, em função da fração molar x_a.

7.27 Considere uma mistura líquida binária com os componentes a e b. Os coeficientes de atividade dessa mistura são descritos de forma satisfatória pela equação de Margules de um parâmetro.
(a) Se $\Delta h_{mis} = 0$, o que se pode afirmar sobre o parâmetro A do modelo de Margules de um parâmetro?
(b) Se $\Delta v_{mis} = 0$, o que se pode afirmar sobre o parâmetro A do modelo de Margules de um parâmetro?

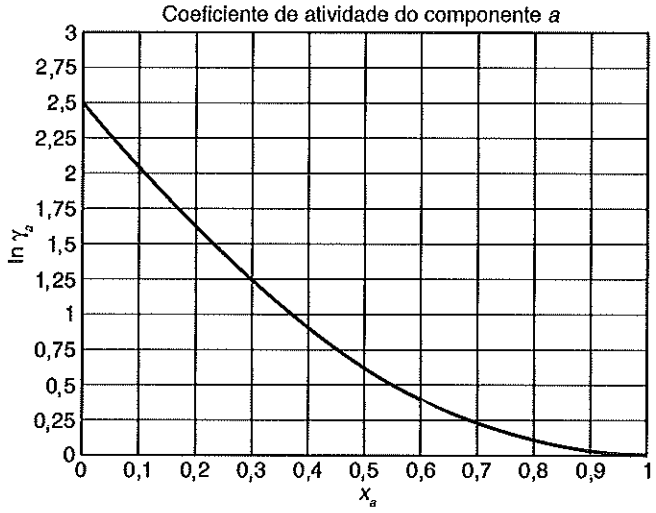
7.28 Apresenta-se a seguir um gráfico do log natural do coeficiente de atividade ($\ln \gamma_i$) de uma mistura líquida binária com os componentes a e b *contra* a fração molar do componente a (x_a) a 300 K.
(a) Qual é o estado de referência para cada componente?
(b) Mostre que a equação de Gibbs-Duhem é satisfeita para a fração molar $x_a = 0{,}6$.
(c) Proponha um modelo apropriado de g^E para esse sistema e determine os valores dos parâmetros desse modelo.
(d) É possível que os componentes a e b se separem em duas fases líquidas? Explique sua resposta.



7.29 Considere uma mistura binária formada pelo componente a e pelo componente b a 300 K e 1 bar. A pressão de vapor de a puro a 300 K é 80 kPa. Um gráfico do coeficiente de atividade do componente a *contra* a fração molar do componente a é mostrado a seguir. Com base nesse gráfico, responda às seguintes perguntas:
(a) Determine o estado de referência para o componente a. Explique sua resposta.
(b) Qual é o valor de f_a?
(c) Qual é o valor de $\mathcal{H}_a$?
(d) Determine, o melhor possível, o valor do parâmetro A de Margules na equação de Margules de um parâmetro.

$$g^E = Ax_a x_b$$

(e) Considere uma mistura líquida de 2 moles de a e 3 moles de b a 300 K e 1 bar. No equilíbrio, qual é a fração molar de a na fase vapor, γ_a?
(f) Para a mesma mistura anterior, determine γ_b com base no estado de referência de Lewis/Randall.

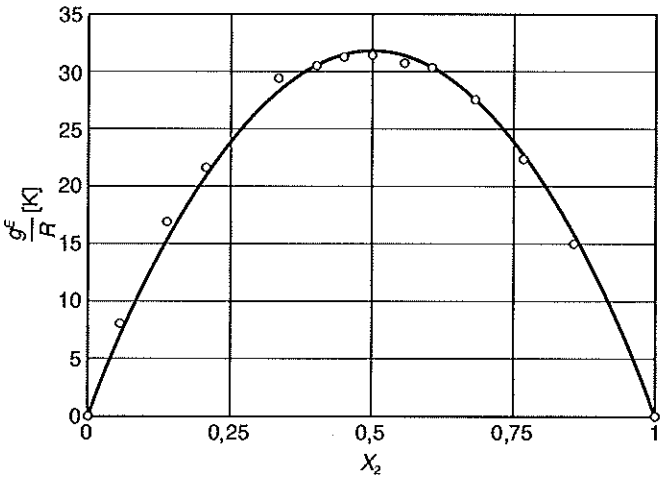


7.30 O gráfico a seguir mostra a razão entre os valores da energia de Gibbs em excesso e a constante do gás ideal, g^E/R em [K], para misturas de benzeno-cicloexano a 343 K. Responda às seguintes perguntas:

(a) Determine o coeficiente de atividade do cicloexano na mistura benzeno(1)—cicloexano(2), a 343 K, para (i) uma fração molar de cicloexano $x_2 = 0{,}25$; (ii) cicloexano em diluição infinita.

(b) Determine a constante da lei de Henry para o cicloexano em benzeno.

(c) As interações entre moléculas iguais são mais fortes ou mais fracas que as interações entre moléculas diferentes? Explique sua resposta.



7.31 Obtenha as expressões para o coeficiente de atividade de uma mistura binária a partir dos seguintes modelos para g^E:

(a) a equação de Margules de dois parâmetros

(b) a equação de van Laar

(c) a equação de Wilson

(d) NRTL

7.32 Considere uma mistura binária eqüimolar com os componentes a e b. Os coeficientes de atividade em diluição infinita são: $\gamma_a^\infty = 2{,}0$ e $\gamma_b^\infty = 1{,}5$. Calcule os coeficientes de atividade dos componentes a e b utilizando a equação de Margules de dois parâmetros, a equação de van Laar e a equação de Wilson.

7.33 Glicerol (a) e etilbenzilamina (b) formam duas fases líquidas parcialmente miscíveis. A 220°C e 1 atm, as composições das duas fases são dadas por $x_a^\alpha = 0{,}9$ e $x_a^\beta = 0{,}2$.

A partir desses dados, calcule os parâmetros da equação de Margules de dois parâmetros. No equilíbrio, as fugacidades em cada uma das fases líquidas têm que ser iguais, isto é,

$$\hat{f}_a^{l,\alpha} = \hat{f}_a^{l,\beta} \qquad \text{e} \qquad \hat{f}_b^{l,\alpha} = \hat{f}_b^{l,\beta}$$

7.34 Calcule a fugacidade da água líquida em uma mistura líquida binária com 40% em moles de água e 60% em moles de etanol, a 70°C. Estão disponíveis os seguintes dados de coeficiente de atividade, em diluição infinita: $\gamma^{\infty}_{H_2O} = 2{,}62$ e $\gamma^{\infty}_{etanol} = 7{,}24$.

7.35 Propõe-se o seguinte modelo para a energia de Gibbs em excesso:

$$g^E = \left[\frac{1}{Ax_a} + \frac{1}{Bx_b}\right]^{-1} + Cx_a x_b (x_a - x_b)^2$$

Obtenha as expressões correspondentes para $\ln \gamma_a$ e $\ln \gamma_b$.

7.36 Para dados isobáricos, desejamos considerar a variação com a temperatura do coeficiente de atividade no teste de consistência termodinâmica. Obtenha a equação a seguir para ser utilizada no lugar da Equação (7.116):

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_a}{\gamma_b}\right) dx_a = \int_{T_{x_1=0}}^{T_{x_1=1}} \frac{\Delta h_{mis}}{RT^2} dT = -\int_{(1/T)_{x_1=0}}^{(1/T)_{x_1=1}} \frac{\Delta h_{mis}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

7.37 Os coeficientes de atividade em diluição infinita de uma mistura de hexano (a) e tolueno (b), a 30°C, são $\gamma^{\infty}_a = 1{,}27$ e $\gamma^{\infty}_b = 1{,}34$. Calcule a fugacidade do hexano nas misturas líquidas com as seguintes composições, a 1 bar: (a) 20% de hexano; (b) 50% de hexano; (c) 90% de hexano.

7.38 Os parâmetros de Wilson para uma mistura de etanol (1), 1-propanol (2) e água (3), a 60°C, são:

$$\Lambda_{12} = 1{,}216 \quad \Lambda_{21} = 0{,}617$$

$$\Lambda_{13} = 0{,}203 \quad \Lambda_{31} = 0{,}838$$

$$\Lambda_{23} = 0{,}048 \quad \Lambda_{32} = 0{,}612$$

Calcule a fugacidade do etanol na mistura líquida que contém 30% de etanol, 20% de 1-propanol e 50% de água, a 60°C e 1 bar.

7.39 Calcule a fugacidade do etanol em uma mistura líquida contendo: 30% de etanol, 20% de 1-propanol e 50% de água, a 8°C e 1 bar, usando a equação de Wilson. Os parâmetros de Wilson, a 60°C, são dados no Problema 7.38.

7.40 Os dados de entalpia de mistura para misturas binárias de água (1) e acetona (2) foram ajustados pela seguinte equação:[8]

$$\Delta h_{mis} = x_1 x_2 [-447{,}8 + 3802(x_2 - x_1) - 1200(x_2 - x_1)^2 + 1554(x_2 - x_1)^3]$$

em que Δh_{mis} tem unidades de J/mol. A 60°C, o coeficiente de atividade da água em uma mistura eqüimolar de água e acetona é 1,65. Calcule o coeficiente de atividade da água em uma mistura eqüimolar de água e acetona a 100°C. Especifique qualquer hipótese utilizada.

7.41 No Problema 6.26, o calor de mistura, para misturas binárias em fase sólida de cádmio (Cd) e estanho (Sn), foi dado como:

$$\Delta h_{mis} = 13.000 X_{Cd} X_{Sn} [\text{J/mol}]$$

na qual X_{Cd} e X_{Sn} são as frações molares de cádmio e de estanho, respectivamente. Admitindo que o cádmio e o estanho formam uma solução regular, calcule o coeficiente de atividade do cádmio em uma mistura de 2 moles de Cd e 3 moles de Sn.

7.42 No programa ThermoSolver, programa que acompanha este livro, vá ao menu **Models for g^E — Parameter Fitting** (Modelos para g^E — Ajuste de Parâmetros). Encontre o melhor ajuste para os parâmetros, para o sistema etanol (*a*) e água (*b*), a 74,79°C, para os seguintes modelos de coeficiente de atividade:
(a) Margules de um parâmetro
(b) Margules de dois parâmetros
(c) Van Laar
(d) Wilson
(e) NRTL

Use a tecla **Plot Data...** (Traçar o Gráfico...) para traçar o gráfico de $\ln \gamma$ contra x_a para todos os modelos. Qual modelo você acha que melhor representa os dados? Por quê? A informação na tecla **Statistics...**(Estatísticas...) pode ser útil.

7.43 Repita o Problema 7.42 para pentano (*a*) e acetona (*b*) a 25°C.

7.44 Repita o Problema 7.43 para clorofórmio (*a*) e heptano (*b*) a 25°C.

---

[8] J. J. Christenson, R. W. Hanks e R. M. Izatt, *Handbook of Heats of Mixing* (Nova York: Wiley, 1982).

CAPÍTULO 8

Equilíbrio de Fases III: Diagramas de Fases

Agora que estabelecemos um critério para o equilíbrio químico:

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} \tag{8.1}$$

e examinamos as situações práticas, calculando as fugacidades do vapor e de fases condensadas, estamos aptos a abordar alguns problemas de equilíbrio de fases.

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 8, você deve ser capaz de:

- Construir diagramas de fases para sistemas binários em equilíbrio líquido–vapor (ELV), equilíbrio líquido–líquido (ELL), equilíbrio líquido–líquido–vapor (ELLV), equilíbrio sólido–líquido (ESL), equilíbrio sólido–sólido (ESS) e equilíbrio sólido–sólido–líquido (ESSL), corrigindo o comportamento não-ideal das fases vapor, líquida ou sólida usando coeficientes de fugacidade e coeficientes de atividade.
- Identificar, a partir do diagrama de fases para uma mistura binária, qual fase ou quais fases estão presentes em um determinado estado; nas regiões bifásicas (duas fases) ou nas regiões trifásicas (três fases), identificar a composição de cada fase e as suas quantidades relativas usando a regra da alavanca.
- Realizar cálculos de ELV, por meios próprios e com o ThermoSolver, do ponto de bolha e do ponto de orvalho para misturas binárias e multicomponentes, quando a temperatura é conhecida e a pressão é desconhecida ou quando a pressão é conhecida e a temperatura é desconhecida. Determinar as composições de saída ou as vazões para um *flash* isotérmico.
- Tratar a solubilidade de gases em líquidos usando a lei de Henry para o comportamento ideal e o comportamento não-ideal. Corrigir os coeficientes da lei de Henry, existentes na literatura, para a pressão ou a temperatura. Realizar cálculos dos equilíbrios de fases ELL, ELLV, ESL e ESS. Determinar se uma mistura líquida é inerentemente instável e se, em conseqüência, irá se dividir em duas fases líquidas.
- Identificar quando uma mistura binária exibe um azeótropo. Distinguir entre azeótropos de máximo e de mínimo em temperatura e explicar esse comportamento em termos de interações intermoleculares. Usar dados azeotrópicos para determinar os parâmetros de um determinado modelo de coeficiente de atividade.
- Definir as expressões a seguir e contextualizá-las em termos do ELV, do ELL ou do ESSL: *ponto de bolha, ponto de orvalho, desvio positivo e desvio negativo da lei de Raoult, curva binodal, curva spinodal, temperatura consoluta superior e inferior, ponto eutético, ponto peritético, fusão congruente e fusão incongruente.*

- Para ELV, ELL e ESL, relacionar esquematicamente os diagramas de fases à energia de Gibbs de cada fase na mistura usando a minimização da energia de Gibbs para determinar o estado de equilíbrio da mistura.
- Calcular as seguintes propriedades coligativas de uma solução diluída: elevação do ponto de ebulição, diminuição do ponto de congelamento e pressão osmótica.
- A partir de dados experimentais, ajustar parâmetros nos modelos de coeficiente de atividade binário, por meios próprios e com o ThermoSolver, usando funções objetivo ou regressão linear, quando forem apropriadas.

8.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO–VAPOR (ELV)

Os problemas de equilíbrio de fases encontrados freqüentemente pelos engenheiros químicos envolvem o equilíbrio líquido-vapor (ELV). A expressão geral para o ELV pode ser escrita a partir das relações definidas no Capítulo 7. No equilíbrio, as fugacidades do componente i no vapor e no líquido são iguais:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \tag{8.2}$$

Se escolhermos quantificar a não-idealidade da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade [Equação (7.9)] e a não-idealidade da fase líquida usando o coeficiente de atividade [Equação (7.71)],[1] obteremos:

$$y_i \hat{\varphi}_i^v P = x_i \gamma_i^l f_i^o \tag{8.3}$$

Neste caso, y_i representa a fração molar na fase vapor, enquanto x_i representa a fração molar na fase líquida. Uma vez escolhido o estado de referência apropriado para a fase líquida (regra de Lewis/Randall ou lei de Henry), este problema poderá ser resolvido se tivermos conhecimento da dependência do coeficiente de atividade, e do coeficiente de fugacidade, em relação à composição. Na verdade, a Equação (8.3) corresponde a um conjunto de equações acopladas, uma para cada componente i. Embora a Equação (8.3) seja estritamente rigorosa (e, portanto, sempre correta), vimos que nem sempre é trivial calcular esses termos.

Conseqüentemente, começaremos nossa investigação do ELV considerando o caso limite da Equação (8.3), que é válido somente em certas circunstâncias. Quando fizermos as aproximações para essa equação, teremos que ter em mente que a análise subseqüente só será válida para os casos específicos em que as aproximações são pertinentes.

A Lei de Raoult (Gás Ideal e Solução Ideal)

Considere o caso em que a pressão é baixa e todas as forças intermoleculares são aproximadamente iguais. Podemos tratar o vapor como um gás ideal e o líquido como uma solução ideal. Se escolhermos o estado de referência de Lewis/Randall ($f_i^\circ = f_i$), o critério para o equilíbrio poderá ser simplificado para

$$y_i P = x_i f_i \tag{8.4}$$

Utilizando a Equação (7.86) para a fugacidade do componente puro, obtemos

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \tag{8.5}$$

Você reconhecerá a Equação (8.5) como a lei de Raoult, que você certamente já viu antes. Ela resulta diretamente do critério para o equilíbrio [Equação (8.1)] nas circunstâncias especiais descritas anteriormente (gás ideal, solução ideal, estado de referência de Lewis/Randall). Essa equação é conveniente, uma vez que a pressão de saturação do componente

[1] Alternativamente, também podemos usar um coeficiente de fugacidade para a fase líquida. Essa abordagem, que requer uma equação de estado precisa para o líquido, é menos comum do que aquela que utiliza o coeficiente de atividade.

i depende somente da temperatura do sistema. A relação entre P_i^{sat} e T geralmente é ajustada à equação de Antoine. O Apêndice A.1 traz os parâmetros da equação de Antoine para várias substâncias. A Equação (8.6) é freqüentemente reescrita como

$$y_i = K_i x_i \tag{8.6}$$

Quando a lei de Raoult é válida, temos

$$K_i = \frac{P_i^{sat}(\text{somente da } T)}{P} \tag{8.7}$$

K_i é denominado o valor[2] de K do componente i e, neste caso, depende somente da temperatura e da pressão do sistema. A Equação (8.6) é freqüentemente usada em sistemas de hidrocarbonetos, para os quais se dispõe de uma grande quantidade de dados dos valores de K. Na verdade, esta abordagem pode ser estendida além das condições limites da lei de Raoult. Se usarmos a regra da fugacidade de Lewis para corrigir a fugacidade dos gases reais a pressões mais elevadas e aplicarmos a correção de Poynting ao estado de referência de Lewis/Randall, K permanecerá independente da composição, uma vez que essas duas correções estão baseadas nas propriedades das substâncias puras. Para qualquer componente, K poderá ser expresso como uma função somente de T e P. Em alguns casos os valores de K são estendidos até mesmo para gases reais, em que as suposições de gás ideal e solução ideal, discutidas anteriormente, não se aplicam mais. Em tal caso, a não-idealidade do sistema está contida em K. Agora, K depende da composição e tem que ser obtido empiricamente ou através dos coeficientes de fugacidade e dos coeficientes de atividade, tal como descrito pela Equação (8.3).

Para aprofundar a investigação das implicações da lei de Raoult, vamos considerar uma solução binária contendo os componentes a e b. Podemos escrever o critério para o equilíbrio, dado pela Equação (8.5), para cada um dos componentes:

$$y_a P = x_a P_a^{sat} \tag{8.8}$$

e

$$y_b P = x_b P_b^{sat} \tag{8.9}$$

Obtemos, então, uma expressão para a pressão total do sistema somando as Equações (8.8) e (8.9):

$$y_a P + y_b P = P = x_a P_a^{sat} + (1 - x_a) P_b^{sat} \tag{8.10}$$

Substituindo a Equação (8.10) em (8.8), temos

$$y_a = \frac{x_a P_a^{sat}}{x_a P_a^{sat} + (1 - x_a) P_b^{sat}} \tag{8.11}$$

Usando as Equações (8.10) e (8.11) podemos construir um **diagrama de fases** para uma mistura binária a temperatura constante ou a pressão constante. Por exemplo, a Figura 8.1 mostra um diagrama de fases para uma mistura binária de a e b que segue a lei de Raoult. As frações molares das fases líquida e gasosa são assinaladas *contra* a pressão total, enquanto a temperatura do sistema é mantida constante. Visto que, para muitas substâncias, dados de pressão de saturação em função da temperatura são facilmente encontrados, P pode ser calculada através da Equação (8.10), dadas a fração molar da fase líquida e a temperatura. A Equação (8.11) fornece, então, uma alternativa para o cálculo direto da fração molar da fase vapor. A relação linear entre a pressão e a composição da fase líquida, indicada pela Equação (8.10), corresponde à linha reta Px_a na Figura 8.1. Um diagrama de fases binário também pode ser construído a pressão constante. Entretanto, neste caso, os cálculos envolvidos são um pouco mais trabalhosos. Como a temperatura varia quando a composição varia, temos que aplicar a equação de Antoine, ou uma relação semelhante, para descrever a variação de P_i^{sat}.

[2]O valor de K está para o equilíbrio de fases assim como a constante de equilíbrio está para o equilíbrio de uma reação química (Capítulo 9).

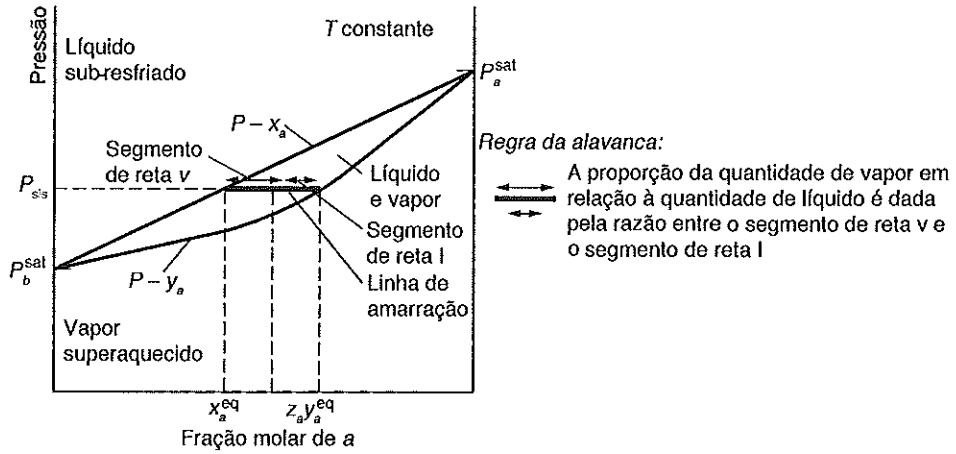


Figura 8.1 Diagrama de fases para uma mistura binária ideal.

Os diagramas de fases são úteis para se identificar o estado termodinâmico de uma mistura binária. Eles nos dizem qual fase, ou fases, está presente e, na região bifásica, a composição das fases líquida e vapor assim como as suas quantidades relativas. A uma dada pressão, qualquer que seja a composição global, o diagrama de fases descrito na Figura 8.1 nos permite identificar se temos somente uma fase líquida, somente uma fase vapor ou ambas — uma fase líquida em equilíbrio com uma fase vapor. Por convenção, geralmente designa-se o componente mais *leve*, aquele que entra em ebulição mais facilmente, como componente *a*. A pressão alta, temos um líquido sub-resfriado, como indica a parte superior do diagrama. Reciprocamente, a baixa pressão, a mistura existe como um vapor superaquecido, conforme mostra a parte inferior do diagrama. Entre essas duas regiões, observa-se uma região bifásica na qual a mistura está em equilíbrio líquido–vapor. Neste caso, a composição e a quantidade de cada fase também podem ser determinadas a partir do diagrama de fases. Por exemplo, a Figura 8.1 descreve um sistema com composição global z_a e pressão P_{sis}. A esta pressão e nesta composição global, podemos desenhar uma linha de amarração, tal como indica a figura. A linha de amarração tem esta denominação porque "amarra" simultaneamente a composição das fases líquida e vapor. É horizontal porque as pressões do líquido e do vapor são as mesmas. A fração molar do líquido em equilíbrio, x_a^{eq}, é obtida pela interseção da reta de amarração com a reta da fase líquida na esquerda. De modo semelhante, a fração molar do vapor, y_a^{eq}, é obtida da interseção com a curva na direita. A fase vapor é mais rica no componente mais volátil *a*. Além disso, como mostra o Exemplo 8.1, pode-se aplicar a regra da alavanca para determinar a porcentagem de líquido *contra* a porcentagem de vapor. A regra da alavanca nos diz que a razão entre a quantidade de vapor no sistema em relação à quantidade de líquido é dada pela razão entre os segmentos de reta da composição global até a curva oposta, como mostra a figura. Você consegue aplicar um balanço de massas para deduzir esta relação, em analogia com o que fizemos no Exemplo 1.1? A reta que representa a fração molar de líquido *contra* a pressão é freqüentemente denominada curva de **ponto de bolha**. Esta denominação é usada porque, se começamos a pressão alta e diminuímos a pressão do sistema, a uma temperatura constante, esta curva indica a pressão na qual a primeira bolha de vapor é formada. A composição dessa bolha pode ser encontrada onde a linha de amarração intercepta a curva Py_a. Assim também, a curva da pressão *contra* a fração molar do vapor é denominada curva do **ponto de orvalho**, uma vez que indica quando a primeira gota de líquido se forma quando uma mistura de vapor superaquecido é comprimida isotermicamente.

As Equações (8.10) e (8.11) podem ser generalizadas para um sistema com *m* componentes. Nesse caso, a soma das pressões parciais fornece

$$P = x_a P_a^{sat} + x_b P_b^{sat} \ldots + x_i P_i^{sat} \ldots + x_m P_m^{sat} = \sum_{i=1}^{m} x_i P_i^{sat} \tag{8.12}$$

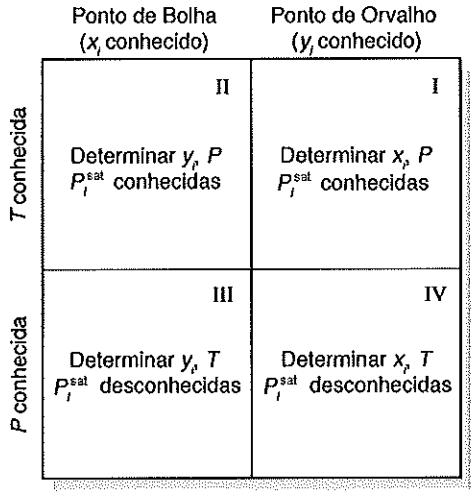


Figura 8.2 Grade de cálculos comuns de ELV.

e a fração molar do componente i é dada por

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{\sum_{i=1}^{m} x_i P_i^{sat}} \tag{8.13}$$

As Equações (8.12) e (8.13) são válidas para misturas multicomponentes, nas quais se admite que a fase vapor é um gás ideal e a fase líquida é uma solução ideal.

Quatro tipos comuns de cálculos de equilíbrio líquido–vapor estão ilustrados por uma grade na Figura 8.2. Em um cálculo do ponto de bolha, as frações molares da fase líquida do sistema são especificadas e as frações molares da fase vapor são calculadas. A solução representa a composição da primeira *bolha* de vapor que se forma quando é fornecida energia a um líquido saturado. Reciprocamente, em um cálculo do ponto de orvalho, as frações molares da fase líquida são determinadas, uma vez fornecidas as frações molares do vapor. Este caso corresponde à composição da primeira gota de orvalho, que se forma a partir de um vapor saturado. Cálculos do ponto de bolha e do ponto de orvalho são representados pelas duas colunas na Figura 8.2. Além de conhecermos a composição, é preciso especificarmos o valor da temperatura ou da pressão para fixarmos o estado do sistema. O caso anterior é representado pela primeira linha na Figura 8.2, enquanto o caso subseqüente é representado pela segunda linha. Em conseqüência, a grade na Figura 8.2 representa quatro combinações típicas das variáveis independentes e dependentes que são encontradas em problemas de ELV. Elas são definidas pelos quadrantes I, II, III e IV para referência nos Exemplos 8.2, 8.3 e 8.5. Ao nos depararmos com um cálculo desse tipo, é útil reconhecermos apropriadamente as variáveis independentes e dependentes. Para sistemas binários que seguem a lei de Raoult, é possível calcular as frações molares para o vapor e para o líquido quando T e P são conhecidas (veja Problema 8.7). Entretanto, em misturas que contêm três ou mais componentes, especificar somente T e P não é o suficiente para solucionar o problema (isto é, existem várias soluções possíveis).

▶ EXEMPLO 8.1
Verificação da Regra da Alavanca

Aplique as equações do balanço de massa apropriado para verificar que a regra da alavanca fornece a quantidade relativa dos componentes em cada uma das fases ao longo de uma linha de amarração tal como descreve a Figura 8.1.

SOLUÇÃO Um balanço de massa do componente a fornece

$$z_a n = y_a n^v + x_a n^l \tag{E8.1A}$$

enquanto um balanço de massa total fornece

$$n = n^v + n^l \tag{E8.1B}$$

Multiplicando a Equação (E8.1B) por z_a e igualando o resultado à Equação (E8.1A), temos

$$y_a n^v + x_a n^l = z_a n^v + z_a n^l \tag{E8.1C}$$

Podemos rearranjar a Equação (E8.1C) para obter a regra da alavanca:

$$\frac{n^v}{n^l} = \frac{(z_a - x_a)}{(y_a - z_a)} = \frac{\text{segmento de reta } \mathbf{v}}{\text{segmento de reta } \mathbf{l}} \tag{E8.1D}$$

Como alternativa, podemos resolver a Equação (E8.1B) para n^l e substituí-lo na Equação (E8.1A) para descobrir que

$$\frac{n^v}{n} = \frac{(z_a - x_a)}{(y_a - x_a)} = \frac{\text{segmento de reta } \mathbf{v}}{\text{comprimento total da linha de amarração}} \tag{E8.1E}$$

Os balanços de massa que conduzem às Equações (E8.1D) e (E8.1E) são gerais e não se limitam às fases vapor e líquida; assim, pode-se aplicar a regra da alavanca para determinar as quantidades relativas de duas fases quaisquer em equilíbrio. A fração de material presente em uma fase pode ser calculada dividindo-se o comprimento da linha de amarração, medida a partir da composição global até a composição da outra fase, pelo comprimento total da linha. ◀

▶ EXEMPLO 8.2
Cálculo do Ponto de Bolha com *P* Conhecida

Considere um sistema líquido contendo 30% de *n*-pentano (1), 30% de cicloexano (2), 20% de *n*-hexano (3) e 20% de *n*-heptano (4), a 1 bar. Determine a temperatura na qual a primeira bolha de vapor é formada. Qual é a composição do vapor?

SOLUÇÃO Este problema corresponde ao quadrante III da grade representada na Figura 8.2. Como os componentes neste sistema são quimicamente semelhantes, admitiremos que a solução é ideal. Além disso podemos admitir que a 1 bar o vapor é um gás ideal; assim, o critério para o equilíbrio de fases pode ser escrito em termos da lei de Raoult para cada um dos componentes, ou seja:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \tag{E8.2A}$$

Como a soma das pressões parciais é igual à pressão do sistema, obtemos

$$P = \sum x_i P_i^{\text{sat}} = x_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 P_2^{\text{sat}} + x_3 P_3^{\text{sat}} + x_4 P_4^{\text{sat}} \tag{E8.2B}$$

A pressão de saturação pode ser obtida através da equação de Antoine:

$$\ln P_i^{\text{sat}}\,[\text{bar}] = A_i - \frac{B_i}{T\,[\text{K}] + C_i} \tag{E8.2C}$$

em que os coeficientes para os parâmetros A_i, B_i e C_i são dados na Tabela E8.2A. A substituição da Equação (E8.2C) em (E8.2B) resulta em uma equação com uma incógnita, T. Pode-se resolver essa equação por tentativa e erro, pelo Excel, por meio da ferramenta "solver", ou através de outras técnicas gráficas ou numéricas, para se obter

$$T = 333\,[\text{K}]$$

As pressões de saturação e as frações molares da fase vapor para cada um dos componentes, a nessa temperatura, podem ser calculadas de acordo com as Equações (E8.2C) e (E8.2A), respectivamente. Os valores obtidos são apresentados na Tabela E8.2B.

Note que, proporcionalmente, uma quantidade muito maior do componente *mais leve*, *n*-pentano, é vaporizada, enquanto muito pouco do componente *mais pesado*, *n*-heptano, passa para a fase vapor. Esse resultado forma a base para a separação por destilação. ◀

TABELA E8.2A Coeficientes de Antoine

Componentes	n-C_5H_{12}	C_6H_{12}	n-C_8H_{14}	n-C_7H_{16}
A_i	9,2131	9,1325	9,2164	9,2535
B_i	2477,07	2766,63	2697,55	2911,32
C_i	−39,94	−50,50	−48,78	−56,51

TABELA E8.2B Pressões de Saturação e Frações Molares em $T = 333$ [K]

Componentes	n-C_5H_{12}	C_6H_{12}	n-C_6H_{14}	n-C_7H_{16}
P^{sat} a 333 [K]	2,13 bar	0,514 bar	0,757 bar	0,218 bar
y_i	0,639	0,154	0,151	0,056

▶ EXEMPLO 8.3
Cálculo do Ponto de Orvalho com P Conhecida

Considere um vapor que contém 30% de n-pentano (1), 30% de cicloexano (2), 20% de n-hexano (3) e 20% de n-heptano (4), a 1 bar. Determine a temperatura na qual a primeira gota de líquido se condensa. Qual é a composição do líquido?

SOLUÇÃO Este problema é análogo ao do Exemplo 8.2, porém envolve o cálculo do ponto de orvalho. Ele corresponde ao quadrante IV na grade da Figura 8.2. Podemos escrever a lei de Raoult para cada componente como

$$x_i = \frac{y_i P}{P_i^{sat}} \tag{E8.3A}$$

Como a soma das frações molares do líquido é igual a 1:

$$1 = \sum \frac{y_i P}{P_i^{sat}} = \frac{y_1 P}{P_1^{sat}} + \frac{y_2 P}{P_2^{sat}} + \frac{y_3 P}{P_3^{sat}} + \frac{y_4 P}{P_4^{sat}} \tag{E8.3B}$$

Novamente, as pressões de saturação podem ser escritas em termos da equação de Antoine:

$$\ln P_i^{sat}\,[\text{bar}] = A_i - \frac{B_i}{T\,[\text{K}] + C_i} \tag{E8.3C}$$

na qual os coeficientes para os parâmetros A, B e C são dados na Tabela E8.2A. A substituição da Equação (E8.3C) em (E8.3B) resulta em uma equação com uma incógnita, T. Calcula-se a temperatura, e obtém-se

$$T = 349\ [\text{K}]$$

As pressões de saturação e as frações molares da fase líquida para cada um dos componentes, a essa temperatura, podem ser calculadas de acordo com as Equações (E8.3C) e (E8.3A), respectivamente. Os valores obtidos são apresentados na Tabela E8.3.

Neste caso, proporcionalmente muito mais do componente *mais pesado*, n-heptano, é condensado, enquanto pouco do componente *mais leve*, n-pentano, é condensado, facilitando novamente a separação por destilação. ◀

▶ EXEMPLO 8.4
Cálculo de *Flash* Isotérmico em ELV

Um fluxo de alimentação de um líquido comprimido, que contém uma mistura equimolar de n-pentano e de n-hexano, flui na vazão F para dentro de uma unidade de *flash*, como mostra a Figura E8.4. No estado estacionário, 33,3% do fluxo de alimentação são vaporizados e saem do tanque como um fluxo de vapor, com uma vazão V. O restante sai como líquido, com vazão L. Se a temperatura de *flash* é 20°C, qual é a pressão necessária? Quais são as composições dos fluxos de saída do líquido e do vapor?

SOLUÇÃO Um balanço de massa para o componente a dá

$$x_{a,\text{alimentação}} F = y_a V + x_a L \tag{E8.4A}$$

Admitindo-se comportamento de gás ideal e de solução ideal, a relação de equilíbrio no tanque de *flash* pode ser escrita de acordo com a Equação (8.5):

$$y_a P = x_a P_a^{sat} \tag{E8.4B}$$

TABELA E8.3 Pressões de Saturação e Frações Molares em $T = 349$ [K]

Componentes	n-C_5H_{12}	C_6H_{12}	n-C_6H_{14}	n-C_7H_{16}
P^{sat} a 349 [K]	3,296 bar	0,870 bar	1,256 bar	0,494 bar
x_i	0,091	0,345	0,159	0,405

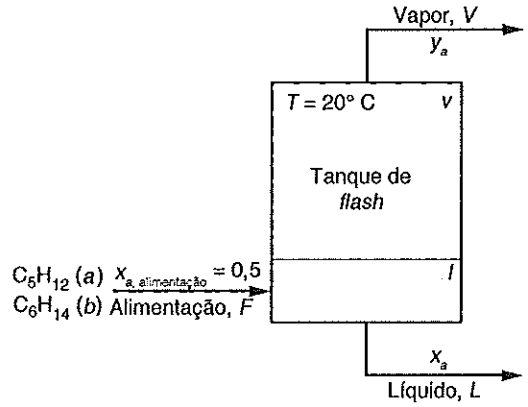


Figura E8.4 *Flash* de vaporização de um fluxo de alimentação de *n*-pentano e *n*-hexano.

A substituição da Equação (E8.4B) em (E8.4A) fornece

$$x_{a,\text{alimentação}}F = \frac{x_a P_a^{\text{sat}}}{P}V + x_a L = x_a\left(\frac{P_a^{\text{sat}}}{P}V + L\right) \tag{E8.4C}$$

Resolvendo para x_a:

$$x_a = \frac{x_{a,\text{alimentação}}}{\frac{P_a^{\text{sat}}}{P}\left(\frac{V}{F}\right) + \left(\frac{L}{F}\right)} \tag{E8.4D}$$

De modo semelhante, para a fração molar de *b* no líquido, obtemos

$$x_b = \frac{x_{b,\text{alimentação}}}{\frac{P_b^{\text{sat}}}{P}\left(\frac{V}{F}\right) + \left(\frac{L}{F}\right)} \tag{E8.4E}$$

Como a soma das frações molares tem que ser igual a 1, podemos somar as Equações (E8.4D) e (E8.4E)

$$1 = \frac{x_{a,\text{alimentação}}}{\frac{P_a^{\text{sat}}}{P}\left(\frac{V}{F}\right) + \left(\frac{L}{F}\right)} + \frac{x_{b,\text{alimentação}}}{\frac{P_b^{\text{sat}}}{P}\left(\frac{V}{F}\right) + \left(\frac{L}{F}\right)} \tag{E8.4F}$$

Usando a equação de Antoine, a 20°C, obtemos $P_a^{\text{sat}} = 0,56$ [bar] e $P_b^{\text{sat}} = 0,16$ [bar]. Substituindo os valores na Equação E8.4F, chegamos a:

$$1 = \frac{0,5}{\frac{0,56}{P}\left(\frac{1}{3}\right) + \left(\frac{2}{3}\right)} + \frac{0,5}{\frac{0,16}{P}\left(\frac{1}{3}\right) + \left(\frac{2}{3}\right)} \tag{E8.4G}$$

Resolvendo a Equação (E8.4G) para a pressão, temos

$$P = 0,32 \text{ [bar]}$$

A essa pressão baixa, a suposição de gás ideal é justificada. Substituindo nas Equações (E8.4D) e (E8.4B), temos

$$x_a = 0,40$$

$$y_a = 0,70$$

Este exemplo é de natureza diferente daqueles representados pela grade na Figura 8.2 e ilustrados nos Exemplos 8.1 e 8.2. Ele acopla um balanço de massa do componente ao problema de equilíbrio de fases ELV. Tais cálculos são representativos dos tipos encontrados no projeto e na análise de processos de separação, como, por exemplo, a destilação. ◀

Líquidos Não-Ideais

Sistemas reais raramente seguem a lei de Raoult, pois é muito pouco provável que a interação *a-a* seja igual à interação *a-b*. Nesta seção vamos estudar o comportamento de alguns

sistemas binários reais para uma pressão suficientemente baixa de modo que a fase vapor seja um gás ideal. Vamos abordar os casos em que as interações entre moléculas iguais (*a*-*a* e *b*-*b*) são mais fortes que as interações entre moléculas diferentes (*a*-*b*), ou seja, $\gamma_i > 1$, bem como quando as interações entre moléculas iguais são mais fracas ($\gamma_i < 1$).

Se a fase líquida contém componentes quimicamente diferentes e usamos um estado de referência de Lewis/Randall, a combinação das Equações (8.3) e Equação (7.86) conduz a

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \tag{8.14}$$

A Equação (8.14) considera que a fase vapor pode ser representada como um gás ideal e a fugacidade do líquido puro é dada por P_i^{sat}. Para um sistema binário temos

$$y_a P = x_a \gamma_a P_a^{sat} \tag{8.15}$$

e

$$y_b P = x_b \gamma_b P_b^{sat} \tag{8.16}$$

Somando-se as Equações (8.15) e (8.16):

$$y_a P + y_b P = P = x_a \gamma_a P_a^{sat} + (1 - x_a)\gamma_b P_b^{sat} \tag{8.17}$$

A fração molar do líquido não varia mais linearmente com a pressão, como no caso da Equação (8.10). A substituição da Equação (8.17) em (8.15) leva a

$$y_a = \frac{x_a \gamma_a P_a^{sat}}{x_a \gamma_a P_a^{sat} + (1 - x_a)\gamma_b P_b^{sat}} \tag{8.18}$$

Primeiro consideramos o caso em que $\gamma_a > 1$. Como já vimos, essa condição representa o caso em que as interações entre moléculas iguais são mais fortes que as interações entre moléculas diferentes. Pela equação de Gibbs–Duhem, também sabemos que neste caso $\gamma_b > 1$. Comparando-se as Equações (8.10) e (8.17), pode-se notar que, para uma determinada fração molar do componente *a*, o sistema tem uma pressão maior do que a pressão que teria caso fosse ideal. Portanto, dizemos que este caso representa um *desvio positivo* da lei de Raoult. Em nível molecular, esse resultado faz sentido. A uma determinada temperatura, as moléculas no líquido têm uma determinada energia cinética. Porém, as interações entre moléculas diferentes no líquido não são tão fortes quanto as interações entre moléculas iguais. Assim, quando misturados, os dois componentes não são tão fortemente mantidos em fase líquida. Portanto, mais moléculas escapam para o vapor do que no caso de uma solução ideal, e a pressão do sistema é maior. As curvas de ponto de orvalho e de ponto de bolha serão diferentes daquelas da Figura 8.1. Um exemplo de diagrama de fases de um sistema binário

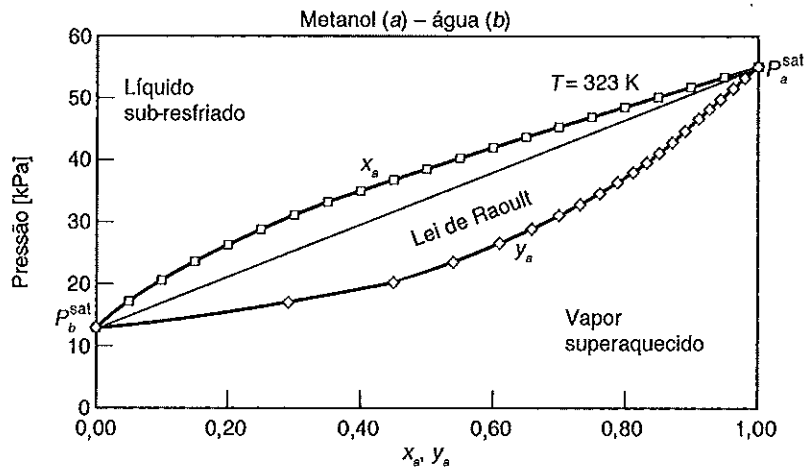


Figura 8.3 Diagrama de fases da pressão *contra* a fração molar do líquido e do vapor (*Pxy*) para a mistura binária metanol (*a*)–água (*b*), a uma temperatura constante de 323 K. Este sistema mostra desvios positivos da lei de Raoult. A linha reta mostra qual seria a fração molar do líquido para o caso da lei de Raoult.

apresentando desvio positivo da idealidade, metanol e água a 323 K, é mostrado na Figura 8.3. Pode-se construir diagramas de fase desse tipo usando as Equações (8.17) e (8.18) do mesmo modo como descrito no caso da Figura 8.1. Neste caso, um modelo do coeficiente de atividade é necessário para quantificar a não-idealidade da fase líquida. Você seria capaz de obter um modelo e parâmetros para descrever esse conjunto de dados? A linha reta na Figura 8.3 mostra qual seria a fração molar do líquido no caso em que a lei de Raoult é válida. Por outro lado, a curva do ponto de orvalho no sistema real ocorre em pressões mais elevadas. De forma inversa, dizemos que sistemas que têm $\gamma_a < 1$ exibem *desvios negativos* da lei de Raoult. Neste caso, a fração molar do líquido corresponde a uma pressão menor do que a prevista pela lei de Raoult. Desvios negativos ocorrem quando as interações entre moléculas diferentes são mais atrativas que as interações entre moléculas iguais dos componentes puros. Conseqüentemente, os componentes na fase líquida são atraídos entre si com maior intensidade, conduzindo a um número menor de moléculas no vapor e a uma pressão do sistema menor.

São mostrados dois outros tipos comuns de diagramas de fases binários nas Figuras 8.4 e 8.5. A Figura 8.4 apresenta o gráfico da temperatura *contra* as frações molares do líquido e do vapor, um diagrama de fases *Txy*, para o sistema água–metanol. Este tipo de diagrama de fases é semelhante ao diagrama *Pxy* discutido anteriormente; porém, em vez de se manter a T constante, a pressão é mantida constante em 1 atm. Como fazer um gráfico desse tipo? De que dados você precisaria? Para uma determinada temperatura e uma determinada composição, podemos novamente identificar se temos apenas uma fase líquida, apenas uma fase vapor ou duas fases — líquido em equilíbrio com vapor. A fase líquida neste caso localiza-se na parte inferior do diagrama de fases — isto é, a T baixa —, enquanto a fase vapor está na parte superior. Para a região bifásica, a composição de cada uma das fases também pode ser determinada, e uma linha de amarração associa as composições do vapor e do líquido para uma dada temperatura. Por exemplo, a linha de amarração mostrada na Figura 8.4 indica que, a 358 K e 1 atm, metanol com fração molar no líquido $x_a = 0{,}15$ está em equilíbrio com um vapor de composição $y_a = 0{,}52$. Novamente, podemos utilizar a regra da alavanca para determinar as quantidades relativas de líquido e vapor.

Na Figura 8.5*a*, a fração molar do vapor *contra* a fração molar do líquido é mostrada para o sistema água-metanol a 1 atm. Este diagrama, denominado diagrama *xy*, é conveniente para ilustrar o processo de destilação fracionada, processo no qual o metanol pode ser purificado por uma série de etapas de vaporização e condensação. A linha de 45° onde $x_a = y_a$ também é traçada nesta figura. Essencialmente, uma coluna de destilação é uma série de *flashes* do tipo descrito no Exemplo 8.4. Na prática, a destilação ocorre mais próxima de uma pressão constante do que a temperatura constante. As Figuras 8.5*b* e 8.5*c* ilustram dois ca-

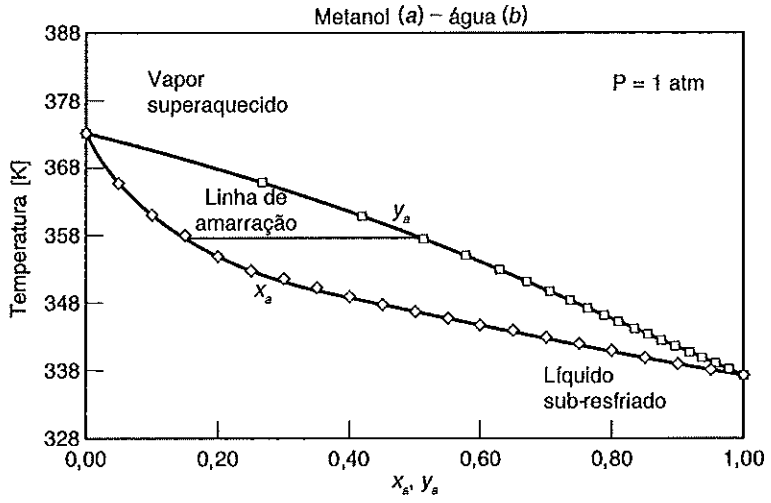


Figura 8.4 Diagrama de fases da temperatura *contra* as frações molares do líquido e do vapor (*Txy*) para a mistura binária metanol (*a*)–água (*b*), a uma pressão constante de 1 atm. Este sistema mostra desvios positivos da lei de Raoult.

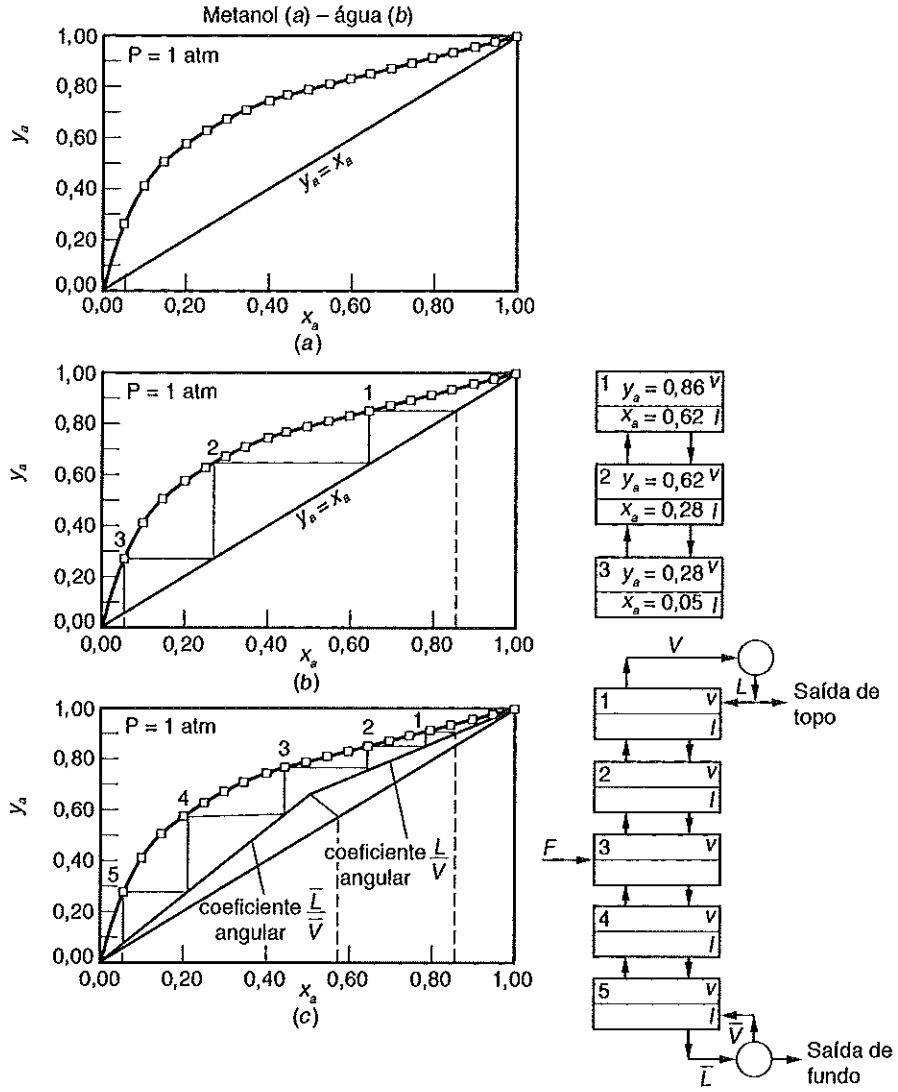


Figura 8.5 Diagrama de fases da fração molar do vapor *contra* a fração molar do líquido (xy) para misturas binárias metanol (a)–água (b), a uma pressão constante de 1 atm. (a) diagrama xy com a reta de 45° indicando (b) estágios na destilação com refluxo total e (c) estágios em uma coluna de destilação de cinco estágios com as retas operacionais sendo mostradas. Os estágios da destilação estão representados à direita de (b) e (c).

sos de solução gráfica aplicada ao diagrama xy da Figura 8.5*a* para se calcular a separação obtida por destilação.[3] Apresentaremos agora uma abordagem superficial desse processo. Não se preocupe muito com os detalhes; você aprenderá mais sobre as soluções desses problemas no curso de Operações Unitárias. A discussão apresentada aqui serve para dar uma visão geral de como o ELV pode ser aplicado e a utilidade de um diagrama xy. A Figura 8.5*b* mostra o caso limite de refluxo total, no qual todo o vapor de topo é condensado e retorna à coluna de destilação. Assim também, nenhum líquido é retirado do fundo da coluna de destilação. O refluxo total representa o número mínimo de fases de equilíbrio que são necessárias para se alcançar uma dada separação (infelizmente, neste limite, você não obtém nada, de modo que ele é usado somente como um limite teórico). Os três estágios de *flash* à direita da Figura 8.5*b* correspondem às "etapas" de equilíbrio traçadas na figura. O estágio de *flash* mais baixo (assinalado como "3") recebe um líquido contendo 5% de metanol em água e

[3]Esta abordagem foi apresentada pela primeira vez por McCabe e Thiele.

vaporiza-o para 28% de metanol. A temperatura dessa unidade é 366 K, como se pode obter da Figura 8.4. Esse estágio é representado pela linha vertical designada por "3" no diagrama *xy* na esquerda. Esta mistura metanol-água em fase vapor se eleva na coluna e é condensada a 345 K no estágio 2. O processo de condensação é representado pela linha horizontal na Figura 8.5*b*. Como a temperatura foi determinada? O processo de vaporização é então repetido, fazendo com que um vapor com 62% de metanol deixe esse estágio. Finalmente, outro ciclo de condensação e vaporização faz com que o vapor saia no terceiro estágio com 86% de metanol a 345 K. Assim, no caso limite de refluxo total, podemos purificar metanol de 5% no estágio 1 até 86% no estágio 3.

Uma destilação mais realística do sistema metanol–água é ilustrada na Figura 8.5*c*. Os cinco estágios são mostrados esquematicamente à direita do diagrama *xy*. Neste caso, uma fração do vapor rico em metanol é retirada no topo, sendo designada como "saída de topo", e uma fração do líquido rico em água é retirada do fundo, sendo designada "saída de fundo". A alimentação entra no estágio 3 com uma vazão F. Vapor sai do estágio 1 com uma vazão V, e a fração do líquido que retorna após a condensação desse vapor tem uma vazão L. O líquido restante é coletado como o produto da separação no fluxo simbolizado como "saída de topo". De forma análoga, o líquido sai do estágio 5 com uma vazão $\bar{L}$, uma fração desse líquido retorna como vapor com a vazão $\bar{V}$. O restante é coletado no fluxo "saída de fundo". Na resolução deste problema temos que considerar as equações de equilíbrio de fases líquido-vapor em cada estágio e os balanços de massa de vapor e de líquido em cada estágio, tal como fizemos no *flash* do Exemplo 8.4. Podemos representar as restrições impostas pelo balanço de massa por meio de duas *retas operacionais* acima da linha de 45°. Os coeficientes angulares das retas operacionais são dados pela razão entre o fluxo de líquido e o fluxo de vapor em cada seção da coluna de destilação. Determinamos, então, os estágios de equilíbrio usando as retas operacionais, analogamente ao que foi feito com a reta de 45° para o caso de refluxo total (Figura 8.5*b*). Os cinco estágios na coluna 8.5*c*, a partir de uma alimentação com 58% de metanol, separam esse fluxo em um fluxo leve contendo 86% de metanol e um fluxo pesado contendo 5% de metanol.

Pode-se relacionar o equilíbrio de fases de uma mistura binária à energia de Gibbs de cada fase. Sabemos que o estado de equilíbrio é definido para um mínimo da energia de Gibbs. Como $g = h - Ts$, a energia de Gibbs pode diminuir devido a uma diminuição do valor de h ou a um aumento do valor de s. Para um sistema constituído de líquido e vapor, o equilíbrio de fases resultante é determinado a partir de um balanço entre uma fase líquida favorecida em termos de energia e um vapor favorecido em termos de entropia. Vamos ilustrar a relação entre o mínimo da energia de Gibbs e um diagrama de fases usando o diagrama *Txy* mostrado na Figura 8.4. Entretanto, pode-se fazer uma discussão análoga utilizando um diagrama de fases *Pxy*.

Na parte superior da Figura 8.6 são apresentados os gráficos da energia de Gibbs das fases vapor e líquida, g_{vapor} e $g_{\text{líquida}}$, respectivamente, *contra* a fração molar em três temperaturas, T_1, T_2 e T_3. Na parte inferior da figura, o diagrama de fases *Txy* correspondente, reproduzido a partir da Figura 8.4, é mostrado com as três temperaturas correspondentes aos gráficos da energia de Gibbs identificadas anteriormente. Em primeiro lugar, vamos considerar a menor temperatura, T_1, abaixo da temperatura de ebulição dos dois componentes. As energias de Gibbs do líquido e do vapor apresentam ponto de mínimo para uma dada composição, decorrente da energia de Gibbs de mistura. A energia de Gibbs do líquido é menor que a do vapor em todo o intervalo de composição. Assim, no equilíbrio, o sistema estará na fase líquida que é a favorecida em termos de energia. Quando a temperatura se eleva, a contribuição entrópica torna-se cada vez mais importante. A temperatura mais elevada, T_3, está acima da temperatura de ebulição de ambos os componentes. A essa temperatura, a energia de Gibbs do vapor é sempre menor que a do líquido, como mostra a direita da parte superior da figura. Assim, o sistema binário está em fase vapor para todos os valores de x_a. Para uma temperatura intermediária, T_2, entre as temperaturas de ebulição dos componentes a e b temos o gráfico da energia de Gibbs na parte central da figura. Para pequenos valores de x_a, dominam os efeitos de energia e a energia de Gibbs do líquido é menor que a energia de Gibbs do vapor. De forma inversa, para valores elevados de x_a, a energia de Gibbs do vapor é menor. O diagrama de fases resultante apresenta três regiões. Quando o valor de x_a for pequeno, o estado de equilíbrio é formado por uma única fase líquida. De modo semelhante, para valores grandes de x_a, o estado de equilíbrio é formado por uma única fase vapor.

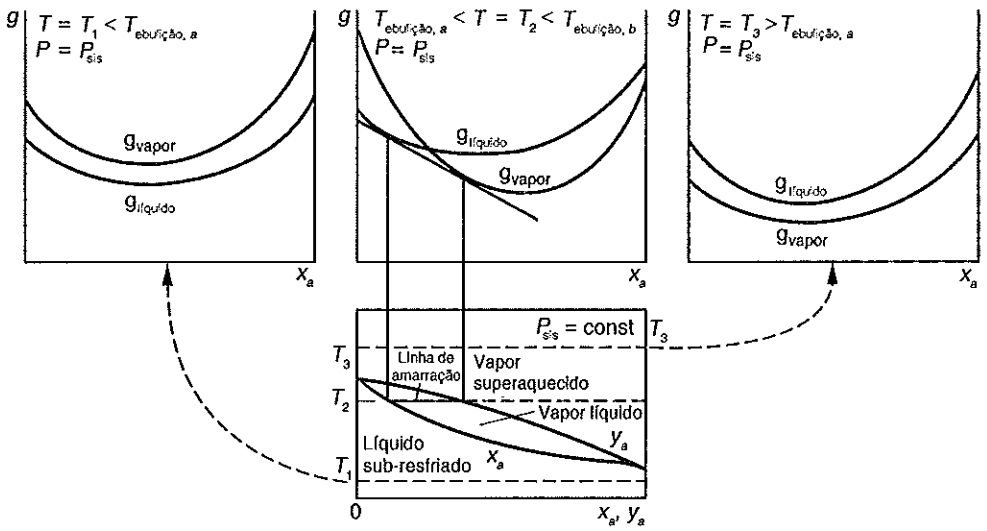


Figura 8.6 Energia de Gibbs *contra* a fração molar (*parte superior*) para as temperaturas T_1, T_2 e T_3 correspondendo as três isotermas representadas no diagrama de fases (*parte inferior*).

Entre os mínimos da energia de Gibbs, podemos desenhar uma reta tangente, como mostra a Figura 8.6. A energia de Gibbs para as frações molares entre os mínimos pode ser diminuída se o sistema se separar em duas fases, do mesmo modo que foi explicado na discussão para o caso de duas fases líquidas da Figura 7.10. Neste caso, temos equilíbrio líquido-vapor, com a composição em cada fase determinada pela fração molar em que a reta tangente toca as duas curvas. Vemos, uma vez mais, que o balanço entre energia e entropia é descrito quantitativamente pela energia de Gibbs e que a separação de fases é o resultado da minimização dessa propriedade.

Embora as Figuras 8.3, 8.4 e 8.5 representem os diagramas *Pxy*, *Txy* e *xy* para um sistema em que as interações entre moléculas diferentes são mais fracas que as interações entre moléculas iguais, os mesmos tipos de diagramas também podem ser feitos para o caso em que as interações entre moléculas diferentes são mais fortes. As Equações (8.17) e (8.18) podem ser generalizadas para um sistema com m componentes, como mostramos a seguir:

$$P = x_a\gamma_a P_a^{\text{sat}} + x_b\gamma_b P_b^{\text{sat}} \ldots + x_i\gamma_i P_i^{\text{sat}} \ldots + x_m\gamma_m P_m^{\text{sat}} = \sum_{i=1}^{m} x_i\gamma_i P_i^{\text{sat}} \tag{8.19}$$

e

$$y_i = \frac{x_i\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\sum_{i=1}^{m} x_i\gamma_i P_i^{\text{sat}}} \tag{8.20}$$

Nas Equações (8.19) e (8.20) admitimos gás ideal com fugacidade do líquido puro dada por P_i^{sat}. O Exemplo 8.6 ilustra um caso em que esta suposição deixa de ser válida. Nesse caso, uma equação diferente para o ELV será desenvolvida a partir da Equação (8.3).

▶ EXEMPLO 8.5
Cálculo do Ponto de Orvalho de um Líquido Não-Ideal com *T* Conhecida

Uma mistura binária em fase vapor contém 48% de etanol (*a*) em água (*b*), a 70°C. Determine a pressão na qual esse vapor apresenta a primeira gota de líquido. Qual é a composição do líquido? A energia de Gibbs em excesso pode ser descrita pela equação de Margules com dois parâmetros, com os parâmetros tendo os seguintes valores:

$$A = 3590\,[\text{J/mol}] \quad \text{e} \quad B = -1180\,[\text{J/mol}]$$

SOLUÇÃO Este problema corresponde ao quadrante I na grade da Figura 8.2. Uma vez que tanto o etanol como a água têm pressões de vapor abaixo de 1 bar a uma temperatura de 70°C, vamos admitir que a fase vapor é ideal. A Equação (8.19) torna-se

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1)\gamma_2 P_2^{\text{sat}} \tag{E8.5A}$$

Aplicando as equações da Tabela 7.1, podemos escrever os coeficientes de atividade em termos dos dois parâmetros de Margules, A e B:

$$\ln \gamma_1 = \frac{(A+3B)}{RT}x_2^2 - \frac{4B}{RT}x_2^3 \tag{E8.5B}$$

Analogamente,

$$\ln \gamma_2 = \frac{(A-3B)}{RT}x_1^2 + \frac{4B}{RT}x_1^3 \tag{E8.5C}$$

Substituindo as expressões dadas pelas Equações (E8.5B) e (E8.5C) na Equação (E8.5A), obtemos

$$P = x_1 \exp\left[\frac{(A+3B)}{RT}x_2^2 - \frac{4B}{RT}x_2^3\right]P_1^{\text{sat}} + x_2 \exp\left[\frac{(A-3B)}{RT}x_1^2 + \frac{4B}{RT}x_1^3\right]P_2^{\text{sat}} \tag{E8.5D}$$

Podemos resolver a Equação (8.18) de modo a obtermos y_i usando a Equação (E8.5D) para calcular a pressão:

$$y_1 = \frac{x_1 \exp\left[\frac{(A+3B)}{RT}x_2^2 - \frac{4B}{RT}x_2^3\right]P_1^{\text{sat}}}{x_1 \exp\left[\frac{(A+3B)}{RT}x_2^2 - \frac{4B}{RT}x_2^3\right]P_1^{\text{sat}} + x_2 \exp\left[\frac{(A-3B)}{RT}x_1^2 + \frac{4B}{RT}x_1^3\right]P_2^{\text{sat}}} \tag{E8.5E}$$

Podemos encontrar as pressões de saturação usando os apêndices. Pela equação de Antoine, $P_1^{\text{sat}} = 0{,}72$ [bar], e pelas tabelas de vapor, $P_2^{\text{sat}} = 0{,}31$ [bar]. Como a soma das frações molares do líquido tem que ser igual a 1, a Equação (E8.5E) pode ser escrita em termos de uma incógnita, x_1. Temos, então,

$$x_1 = 0{,}12$$

A substituição deste valor na Equação (E8.5D) fornece

$$P = 0{,}55 \text{ [bar]}$$

Estes valores são comparáveis aos valores experimentais de $x_1 = 0{,}13$ e $P = 0{,}57$ [bar], respectivamente. ◀

▶ EXEMPLO 8.6
Cálculo do Ponto de Orvalho de um Líquido Não-Ideal e de um Gás Não-Ideal com T Conhecida

A pressões altas, ambas as fases vapor e líquida podem ser não-ideais. Considere uma mistura binária de a e b com fração molar da fase vapor e T conhecidas. Desenvolva um conjunto de equações e um algoritmo de solução para determinar a composição da fase líquida e a pressão do sistema. Use a equação de van der Waals para quantificar os desvios da idealidade no vapor e a equação de Margules com dois parâmetros para modelar o líquido não-ideal. Admita que as propriedades críticas, os volumes dos líquidos e os coeficientes de Antoine para cada componente são disponíveis e que os dois parâmetros de Margules são conhecidos.

SOLUÇÃO Este problema corresponde ao quadrante I na grade da Figura 8.2. Vamos ilustrar o método de solução usando a equação de estado de van der Waals, uma vez que já aprendemos, no Capítulo 7, a calcular os coeficientes de fugacidade. Existem outras equações de estado, mais precisas, que poderiam ser utilizadas; no entanto, a base do método de resolução permanece a mesma. Ademais, é extremamente fácil estender este método de resolução para o caso de misturas que têm mais de dois componentes. Por exemplo, o software do livro usa a equação de Peng–Robinson para o cálculo do ponto de orvalho de misturas multicomponentes.

Resolvendo a Equação (8.3) para a fração molar da fase líquida, obtemos

$$x_i = \frac{y_i \hat{\varphi}_i P}{\gamma_i \varphi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_i^l}{RT}\left(P - P_i^{\text{sat}}\right)\right]} \tag{E8.6A}$$

Como a soma das frações molares do líquido é igual a 1,

$$1 = \frac{y_a \hat{\varphi}_a P}{\gamma_a \varphi_a^{\text{sat}} P_a^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_a^l}{RT}\left(P - P_a^{\text{sat}}\right)\right]} + \frac{y_b \hat{\varphi}_b P}{\gamma_b \varphi_b^{\text{sat}} P_b^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_b^l}{RT}\left(P - P_b^{\text{sat}}\right)\right]} \tag{E8.6B}$$

Pode-se resolver a Equação (E8.6B) para a pressão, obtendo

$$P = \left[\frac{y_a \hat{\varphi}_a}{\gamma_a \varphi_a^{\text{sat}} P_a^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_a^l}{RT}\left(P - P_a^{\text{sat}}\right)\right]} + \frac{y_b \hat{\varphi}_b}{\gamma_b \varphi_b^{\text{sat}} P_b^{\text{sat}} \exp\left[\frac{v_b^l}{RT}\left(P - P_b^{\text{sat}}\right)\right]}\right]^{-1} \tag{E8.6C}$$

Na T do sistema, a pressão de saturação de cada componente pode ser determinada pela equação de Antoine:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \tag{E8.6D}$$

As pressões de saturação dos componentes puros podem ser obtidas por meio dos resultados do Exemplo 7.2:

$$\ln\left[\varphi_a^{sat}\right] = -\ln\left[\frac{\left(v_a^{sat} - b\right)P_a^{sat}}{RT}\right] + \frac{b}{\left(v_a^{sat} - b\right)} - \frac{2a}{RTv_a^{sat}} \tag{E8.6E}$$

e

$$\ln\left[\varphi_b^{sat}\right] = -\ln\left[\frac{\left(v_b^{sat} - b\right)P_b^{sat}}{RT}\right] + \frac{b}{\left(v_b^{sat} - b\right)} - \frac{2a}{RTv_b^{sat}} \tag{E8.6F}$$

onde podemos calcular os volumes dos componentes puros, v_a^{sat} e v_b^{sat}, utilizando a equação de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{E8.6G}$$

Com as propriedades críticas conhecidas, os parâmetros de van der Waals, a e b, podem ser determinados da seguinte maneira:

$$a = \frac{27}{64}\frac{(RT_c)^2}{P_c}\left[\frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}\right] \tag{E8.6H}$$

$$b = \frac{(RT_c)}{8P_c}\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right] \tag{E8.6I}$$

Os coeficientes de fugacidade para uma mistura, obtidos no Exemplo 7.4, são:

$$\ln\left[\hat{\varphi}_a^v\right] = -\ln\frac{P(v - b_{mis})}{RT} + \frac{b_a}{\left[v - b_{mis}\right]} - \frac{2(y_a a_a + y_b\sqrt{a_a a_b})}{RTv} \tag{E8.6J}$$

e

$$\ln\left[\hat{\varphi}_b^v\right] = -\ln\frac{P(v - b_{mis})}{RT} + \frac{b_b}{\left[v - b_{mis}\right]} - \frac{2(y_b a_b + y_a\sqrt{a_a a_b})}{RTv} \tag{E8.6K}$$

Como conhecemos y_a e y_b, podemos determinar a_{mis} e b_{mis} através de

$$a_{mis} = y_a^2 a_a + 2y_a y_b\sqrt{a_a a_b} + y_b^2 a_b \tag{E8.6L}$$

e

$$b_{mis} = y_a b_a + y_b b_b \tag{E8.6M}$$

Podemos obter o volume molar da mistura nas Equações (E8.6J) e (E8.6K) utilizando a equação de van der Waals, (E8.6G).

Usando a equação de Margules com dois parâmetros para os coeficientes de atividade, temos

$$\gamma_a = \exp\left[\frac{(A + 3B)}{RT}x_b^2 - \frac{4B}{RT}x_b^3\right] \tag{E8.6N}$$

e

$$\gamma_b = \exp\left[\frac{(A - 3B)}{RT}x_a^2 + \frac{4B}{RT}x_a^3\right] \tag{E8.6O}$$

Existem três incógnitas que queremos determinar: P, x_a e x_b. Estas grandezas são dadas pelas Equações (E8.6C) e (E8.6A), respectivamente. Porém, como mostram as Equações (E8.6J) e (E8.6K), os coeficientes de fugacidade dependem de P, que é desconhecida. Assim também, os coeficientes de atividade dados pelas Equações (E8.6N) e (E8.6O) dependem das incógnitas x_a e x_b. Portanto, um esquema iterativo tem que ser usado. A Figura (E8.6A) mostra um fluxograma de um possível algoritmo para um cálculo computacional. Fixamos inicialmente os coeficientes de fugacidade e os coeficientes de atividade como iguais a 1. Assim, nossa suposição inicial corresponde a tratar o vapor como um gás ideal e o líquido como uma solução ideal. Primeiramente, calculamos iterativamente os coeficientes de fugacidade. Esta etapa da resolução é representada pelo *loop* interno no fluxograma. Calculam-se

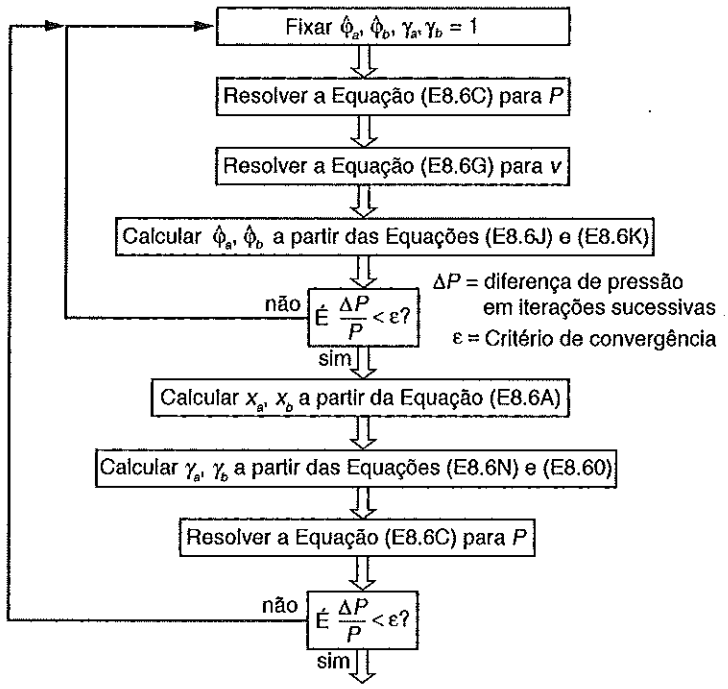


Figura E8.6A Fluxograma do algoritmo de resolução.

sucessivamente a pressão [Equação (E8.6C)] e os coeficientes de fugacidade [Equações (E8.6J) e (E8.6K)] até que a diferença de pressão entre dois cálculos sucessivos fique abaixo de um determinado critério de convergência. Repetimos, então, de maneira semelhante, a iteração para os coeficientes de atividade no *loop* externo. Alternativamente, pode-se propor um algoritmo pelo qual se podem obter iterativamente os coeficientes de atividade no *loop* interno e os coeficientes de fugacidade no *loop* externo. A convergência ocorre quando os valores de P, x_a e x_b dão valores para $\hat{\phi}_a$, $\hat{\phi}_b$, γ_a e γ_b que satisfazem as Equações (E8.6C) e (E8.6A).

Como o algoritmo de resolução mudaria caso conhecêssemos P e não T, como mostra a grade IV da Figura 8.2? ◀

Azeótropos

Quando desvios da lei de Raoult são suficientemente grandes, as curvas Px e Py podem exibir pontos de extremo. Extraordinariamente, se a curva Px tem um máximo, então a curva Py também exibirá um máximo. Além disso, elas apresentam um máximo exatamente na mesma composição! Comportamento análogo é observado para pontos de mínimo. Usamos o termo **azeótropo**[4] para designar o ponto no diagrama de fases em que as curvas Px e Py apresentam um máximo ou um mínimo. No azeótropo, a fração molar de cada componente na fase líquida é igual à sua fração molar na fase de vapor:

$$x_i = y_i \qquad \text{no azeótropo} \tag{8.21}$$

O Exemplo 8.8 fornece uma justificativa das afirmações anteriores, mostrando que as relações entre propriedades termodinâmicas estabelecem que as frações molares do vapor e do líquido são sempre iguais para um máximo ou um mínimo em pressão a temperatura constante. Da mesma forma, as frações molares têm que ser iguais para extremos em temperatura, a pressão constante.

Por exemplo, uma mistura binária de clorofórmio (a) e n-hexano (b) apresenta um grande desvio positivo em relação à lei de Raoult. Um diagrama de fases para esse sistema binário, a 318 K, é mostrado na Figura 8.7*a*. A curva Px tem um máximo em $x_a = 0{,}75$. A curva Py

[4]Do grego, significando "ferver sem alteração".

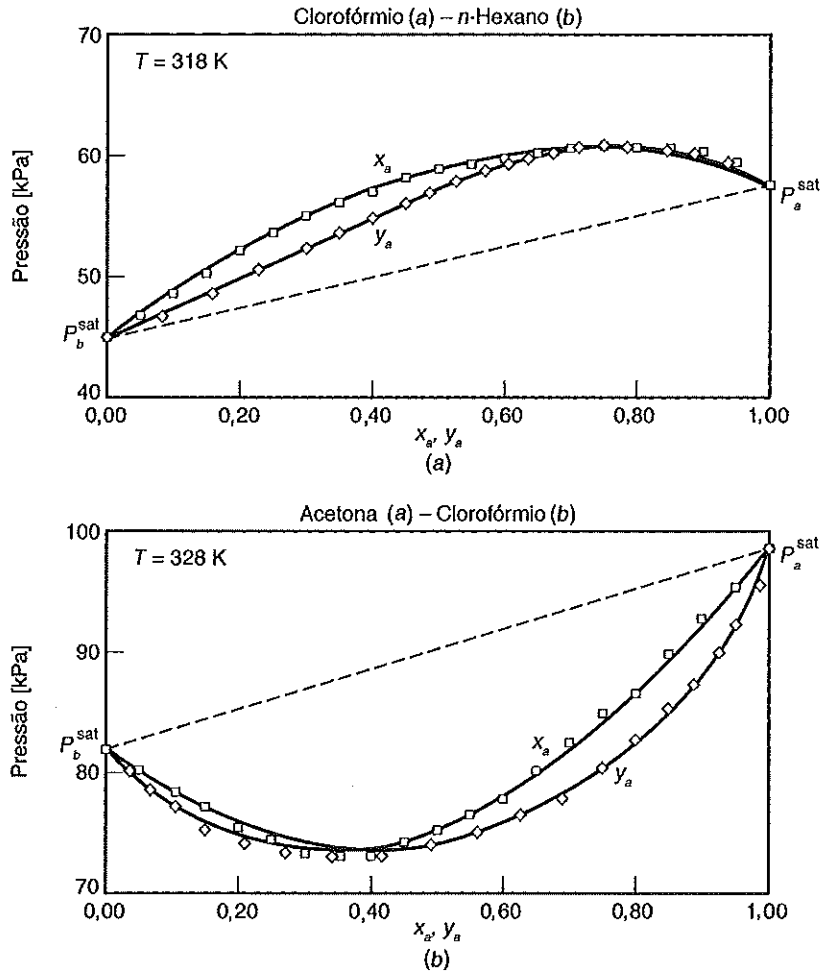


Figura 8.7 Pressão *contra* frações molares de equilíbrio do líquido e do vapor (*Pxy*) para (*a*) clorofórmio (*a*)—*n*-hexano (*b*) à temperatura constante de 318 K e (*b*) acetona (*a*)–clorofórmio (*b*) a 328 K. Ambos os sistemas apresentam azeótropos.

exibe um máximo exatamente na mesma composição e, assim, toca a outra curva. Portanto, as frações molares do líquido e do vapor são iguais nesse ponto, ou seja, $x_a = y_a$. Podemos comparar este sistema com o sistema metanol–água mostrado na Figura 8.3. Ambos os sistemas mostram desvios positivos em relação ao comportamento de uma solução ideal, que corresponde a uma linha reta. Aparentemente, um azeótropo ocorre quando os desvios são tão grandes que a pressão do sistema é "empurrada" acima da pressão de saturação do componente mais leve (P_a^{sat}). A curva *Px* tem que passar então por um máximo para voltar à pressão de saturação do componente *b* puro. Por meio desta argumentação, é possível supor que um azeótropo existe quando as interações entre moléculas diferentes são muito diferentes das interações entre moléculas iguais. Além disso, podemos concluir que, quando as pressões de saturação dos dois componentes têm valores próximos, é mais provável a existência de um azeótropo. Em outras palavras: quanto mais horizontal for a reta que representa a solução ideal, mais provável será que exista um máximo. Por conseguinte, azeótropos são menos comuns em misturas binárias com grandes diferenças na pressão de saturação.

Outra característica interessante dos sistemas binários que apresentam azeótropos é que, para alguns casos, *T* e *P* não especificam mais de forma única as composições do vapor e do líquido de um sistema com fases em equilíbrio. Por exemplo, há dois estados diferentes em que o sistema clorofórmio–*n*-hexano pode estar a 59 kPa e 318 K, um à esquerda do azeótropo, com $x_a = 0{,}65$ e $y_a = 0{,}68$, e outro à direita do azeótropo, com $x_a = 0{,}90$ e $y_a = 0{,}88$. Ao contrário, o sistema metanol–água, mostrado na Figura 8.3, exibe uma única solução para as frações molares do líquido e do vapor para qualquer *T* e *P*. Os Problemas 8.7 a 8.9 apresentam casos em que podemos obter as frações molares para o vapor e para o líquido dados *T* e *P*.

Se as interações entre moléculas diferentes forem mais fortes que as interações entre moléculas iguais, pode ocorrer um comportamento exatamente oposto. Nesse caso, temos *desvios negativos* da lei de Raoult. Em casos extremos, as curvas *Px* e *Py* apresentam um ponto de mínimo exatamente na mesma composição. O mínimo ocorre se a pressão total ficar abaixo da pressão de saturação do componente mais pesado. Este comportamento é mostrado na Figura 8.7*b* para acetona (*a*)–clorofórmio (*b*), a 328 K. Temos um azeótropo a uma pressão de 73 kPa. No azeótropo, a fração molar do líquido e a fração molar do vapor são ambas iguais a 0,39. Azeótropos mostrando desvios positivos da lei de Raoult — ou seja, máximo em *P* — são mais comuns do que aqueles que exibem desvios negativos.

Também podemos observar o comportamento azeotrópico nos diagramas de fases *Txy* a pressão constante. Uma mistura em que as interações entre moléculas diferentes são mais fracas que as interações entre moléculas iguais entra em ebulição mais facilmente do que seus componentes puros. Assim, um sistema que exibe um máximo em pressão (desvio positivo da lei de Raoult) apresenta um mínimo em temperatura. Como no caso da pressão, um mínimo na curva de *Ty* ocorre simultaneamente com um mínimo na curva de *Tx*, e exatamente na mesma composição. Esses azeótropos são denominados *azeótropos de mínimo em temperatura*. Um diagrama de fases para clorofórmio (*a*)–*n*-hexano (*b*), à pressão constante de 1 atm, é mostrado na Figura 8.8*a*. Novamente, no azeótropo, o líquido e o vapor têm a mesma composição. Nesse caso, um azeótropo torna-se mais provável na medida em que as temperaturas de ebulição dos componentes puros se aproximam. As temperaturas de ebuli-

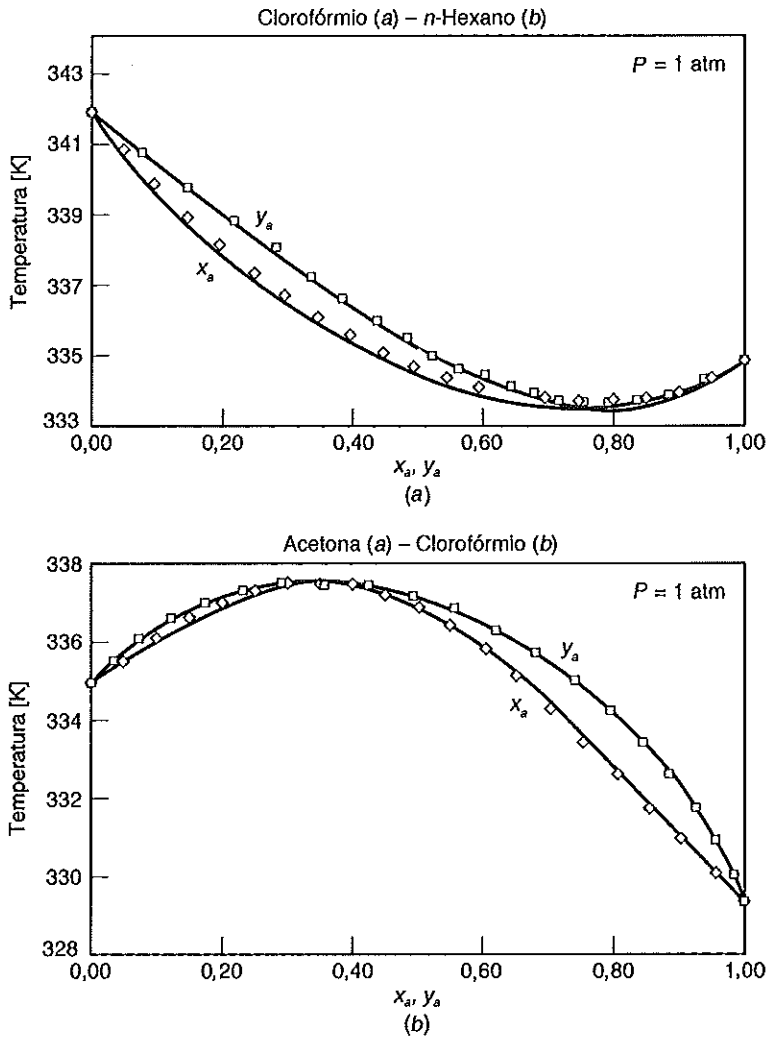


Figura 8.8 Temperatura *contra* frações molares do líquido e do vapor (*Txy*), a 1 atm, para (*a*) clorofórmio (*a*)–*n*-hexano (*b*), apresentando um azeótropo de mínimo em temperatura e (*b*) acetona (*a*)–clorofórmio (*b*), apresentando um azeótropo de máximo em temperatura.

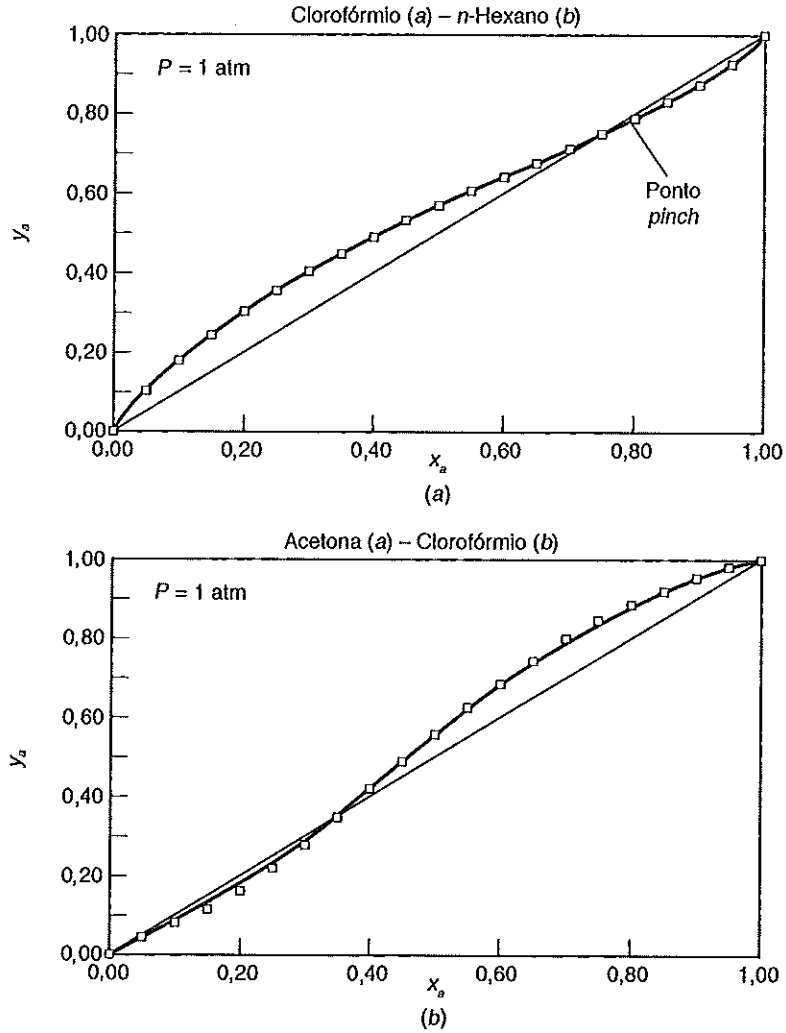


Figura 8.9 Fração molar do vapor *contra* fração molar do líquido, a 1 atm, para (*a*) clorofórmio (*a*)–*n*-hexano (*b*) e (*b*) acetona (*a*)–clorofórmio (*b*). Um ponto *pinch* no processo de destilação é ilustrado.

ção do clorofórmio e do *n*-hexano diferem de apenas 7 K. Analogamente, uma mistura binária de acetona (*a*)–clorofórmio (*b*), que tem interações mais fortes entre moléculas diferentes, apresenta um *azeótropo de máximo em temperatura*, a 1 atm, como mostra a Figura 8.8*b*. Diagramas da fração molar do líquido *contra* a fração molar do vapor (*xy*) dos dois sistemas apresentados na Figura 8.8 são mostrados na Figura 8.9. Vamos considerar o gráfico *xy* do clorofórmio e *n*-hexano mostrado na Figura 8.9*a*. Quando executamos um processo de destilação fracionada, análoga à descrita para metanol–água (Figura 8.5*b*,*c*), somos limitados pelo azeótropo. Um líquido no azeótropo, $x_a = 0{,}76$, vaporiza para a mesma composição. Conseqüentemente, um azeótropo causa um ponto *pinch* no processo de destilação. Como o vapor e o líquido têm composições iguais, nenhuma separação adicional é possível. De forma similar, o sistema acetona-clorofórmio, mostrado na Figura 8.9*b*, exibe um ponto *pinch* que interrompe a sua purificação pela destilação. Assim, um azeótropo constitui um desafio técnico nos processos de separação. É possível deslocar o azeótropo através de variações grandes em P ou T e, portanto, mover o ponto *pinch* ou quebrar o azeótropo pelo acréscimo de um outro componente.

Embora os azeótropos sejam indesejáveis do ponto de vista do processamento, podemos tirar proveito desse fenômeno na obtenção de parâmetros para modelos de g^E. Uma vez que as composições do vapor e do líquido são iguais *no azeótropo*, a condição de equilíbrio para o componente *a*, Equação (8.15), torna-se

$$P = \gamma_a P_a^{\text{sat}} \qquad \text{no azeótropo} \tag{8.22}$$

Como a pressão de saturação e a pressão de azeótropo são experimentalmente disponíveis, a Equação (8.22) fornece uma forma simples de se determinar o coeficiente de atividade na composição azeotrópica. Além disso, escrevendo a equação correspondente para o componente b, obtemos

$$P = \gamma_b P_b^{\text{sat}} \qquad \text{no azeótropo} \tag{8.23}$$

O Exemplo 8.7 ilustra o uso das Equações (8.22) e (8.23) para ajustar o parâmetro da equação de Margules com um parâmetro. Às vezes é conveniente igualarmos as Equações (8.22) e (8.23), de modo a obtermos

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_b} = \frac{P_b^{\text{sat}}}{P_a^{\text{sat}}} \tag{8.24}$$

▶ EXEMPLO 8.7
Uso de Dados Azeotrópicos para Calcular Parâmetros de um Modelo de Coeficiente de Atividade

A 50°C, uma mistura binária de 1,4-dioxano (a) e água (b) tem um azeótropo em $x_a = 0{,}554$ e uma pressão de 0,223 bar. Use estes dados para calcular o valor do parâmetro A da equação de Margules com um parâmetro.

SOLUÇÃO Precisamos determinar as pressões de saturação de cada um dos componentes. Com o calculador de pressão de saturação do ThermoSolver obtemos $P_a^{\text{sat}} = 0{,}156$ [bar] e das tabelas de vapor $P_b^{\text{sat}} = 0{,}124$ [bar]. A partir das Equações (8.21) e (8.22), temos:

$$\gamma_a = \frac{P}{P_a^{\text{sat}}} = \frac{0{,}223}{0{,}156} = 1{,}43$$

de modo que, reescrevendo a Equação (7.123), obtemos

$$A = \frac{RT\ln\gamma_a}{x_b^2} = 4826\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$$

Podemos analogamente usar o dado do azeótropo para obter A em termos do componente b. Neste caso,

$$\gamma_b = \frac{P}{P_b^{\text{sat}}} = \frac{0{,}223}{0{,}124} = 1{,}81$$

de modo que

$$A = \frac{RT\ln\gamma_b}{x_a^2} = 5174\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$$

Nossa melhor estimativa, com dois algarismos significativos, é obtida fazendo a média desses dois valores:

$$A = 5{,}0\ [\text{kJ/mol}]$$

Como o valor de A, baseado no componente a, é próximo do valor obtido a partir do componente b, o sistema é razoavelmente simétrico e podemos usar a equação de Margules com um parâmetro. Como alternativa, poderíamos usar um modelo de coeficiente de atividade assimétrico; a equação de van Laar é geralmente usada para azeótropos. ◀

▶ EXEMPLO 8.8
Restrições das Propriedades Termodinâmicas em um Azeótropo

Mostre que as composições das fases líquida e vapor têm que ser iguais em um azeótropo.

SOLUÇÃO Considere uma mistura binária de a e b em equilíbrio líquido–vapor. Aplicando a Equação (6.94), obtemos

$$-\frac{\overline{H}_a^v}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{\overline{V}_a^v}{T}\mathrm{d}P + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_a^v}{\partial y_a}\right]_{T,P}\mathrm{d}y_a = -\frac{\overline{H}_a^l}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{\overline{V}_a^l}{T}\mathrm{d}P + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_a^l}{\partial x_a}\right]_{T,P}\mathrm{d}x_a \tag{E8.8A}$$

$$-\frac{\overline{H}_b^v}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{\overline{V}_b^v}{T}\mathrm{d}P + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_b^v}{\partial y_a}\right]_{T,P}\mathrm{d}y_a = -\frac{\overline{H}_b^l}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{\overline{V}_b^l}{T}\mathrm{d}P + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\mu_b^l}{\partial x_a}\right]_{T,P}\mathrm{d}x_a \tag{E8.8B}$$

Rearranjando a Equação (E8.8A), obtemos

$$\left(\frac{\partial\mu_a^l}{\partial x_a}\right)_{T,P}\mathrm{d}x_a - \left(\frac{\partial\mu_a^v}{\partial y_a}\right)_{T,P}\mathrm{d}y_a = \frac{1}{T}\left(\overline{H}_a^l - \overline{H}_a^v\right)\mathrm{d}T - \left(\overline{V}_a^l - \overline{V}_a^v\right)\mathrm{d}P \tag{E8.8C}$$

De forma análoga para o componente b:

$$\left(\frac{\partial \mu_b^l}{\partial x_a}\right)_{T,P} dx_a - \left(\frac{\partial \mu_b^v}{\partial y_a}\right)_{T,P} dy_a = \frac{1}{T}\left(\overline{H}_b^l - \overline{H}_b^v\right) dT - \left(\overline{V}_b^l - \overline{V}_b^v\right) dP \qquad \text{(E8.8D)}$$

A equação de Gibbs–Duhem estabelece a restrição vista a seguir para os potenciais químicos de a e b:

$$x_a \frac{\partial \mu_a^l}{\partial x_a} + (1 - x_a)\frac{\partial \mu_b^l}{\partial x_a} = 0 \qquad \text{(E8.8E)}$$

e, para a fase vapor, a relação análoga é dada por

$$y_a \frac{\partial \mu_a^v}{\partial y_a} + (1 - y_a)\frac{\partial \mu_b^v}{\partial y_a} = 0 \qquad \text{(E8.8F)}$$

Agora, multiplicando a Equação (E8.8C) por y_a e a Equação (E8.8D) por $1 - y_a$ e, em seguida, somando os resultados, a Equação (E8.8F) nos permite a eliminação de μ_a^v e μ_b^v. Finalmente, utilizando a Equação (E8.8E), depois de alguma manipulação algébrica, temos:

$$\left(\frac{y_a - x_a}{1 - x_a}\right)\frac{\partial \mu_a^l}{\partial x_a} dx_a = \left\{\frac{y_a}{T}\left(\overline{H}_a^l - \overline{H}_a^v\right) + \frac{(1 - y_a)}{T}\left(\overline{H}_b^l - \overline{H}_b^v\right)\right\} dT$$

$$- \left\{y_a\left(\overline{V}_a^l - \overline{V}_a^v\right) + (1 - y_a)\left(\overline{V}_b^l - \overline{V}_b^v\right)\right\} dP \qquad \text{(E8.8G)}$$

A Equação (E8.8G) será válida, em geral, quando

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_a}\right)_P = 0$$

ou

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_a}\right)_T = 0$$

então

$$x_a = y_a !!$$

Assim, quando um sistema apresenta um extremo em temperatura em relação à fração molar da fase líquida a pressão constante, ou um extremo em pressão em relação à fração molar da fase líquida a temperatura constante, as frações molares em cada uma das fases têm que ser iguais. Esta condição define um azeótropo. ◀

Ajuste de Modelos de Coeficiente de Atividade com Dados de ELV

Na Seção 7.4, aprendemos como quantificar a não-idealidade da fase líquida usando modelos para g^E. A Tabela 7.1 apresenta alguns modelos geralmente utilizados. Esses modelos nos permitem obter expressões para o coeficiente de atividade como função da composição. A utilidade de um dado modelo depende da nossa habilidade em obter de maneira acurada valores dos parâmetros do modelo. Por exemplo, para usarmos a equação de Margules com um parâmetro de forma efetiva, temos que fazer uma boa determinação de A. Embora seja possível estimar os parâmetros de um modelo com base em um conjunto limitado de dados (veja Exemplos 7.10 e 8.7), um conjunto de dados de ELV que cubram toda a faixa de composição fornece uma estimativa mais precisa. Para se obter o melhor valor de um parâmetro de um determinado modelo, é desejável utilizar todos os dados experimentais disponíveis. Desse modo, minimizamos o erro inerente associado com a determinação experimental. Podemos alcançar esse objetivo de várias maneiras. Primeiramente, vamos estudar como obter parâmetros de um modelo utilizando uma **função objetivo**. Este tratamento é geral e pode ser aplicado a qualquer modelo. Em seguida, vamos estudar como podemos reescrever as equações de um dado modelo para obter parâmetros desse modelo utilizando médias e regressão linear. Esta abordagem depende da nossa habilidade em manipular adequadamente a forma característica da equação do modelo que estamos utilizando; ela não pode ser aplicada a equações de modelos mais complicados.

Uma *função objetivo* é escrita em termos da diferença entre o valor calculado de uma dada propriedade e o valor experimental dessa mesma propriedade. Esta diferença é chamada de

resíduo. O valor calculado pode ser modificado pelo ajuste dos parâmetros do modelo que desejamos determinar. Determina-se o melhor valor para os parâmetros de um dado modelo pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos de todos os pontos experimentais *i*. Podemos escolher diferentes variáveis para calcular a função objetivo. Por exemplo, podemos utilizar uma *função objetivo* escrita em termos da pressão FO_P:

$$FO_P = \sum \left(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}\right)_i^2 \tag{8.25}$$

em que P_{exp} representa o valor experimental da pressão e P_{calc} os valore calculados por meio do modelo do coeficiente de atividade. Assim, comparamos o valor da pressão calculada pelo modelo, para um dado valor dos parâmetros, com os valores da pressão medida, para cada ponto experimental. Quando elevamos ao quadrado o resíduo, na Equação (8.25), todos os valores tornam-se positivos, de modo que erros grandes em uma dada direção não se cancelam com erros grandes na direção oposta. A elevação ao quadrado também serve para aumentar a importância relativa dos valores calculados da pressão que estão mais afastados dos valores medidos. Vamos agora determinar os valores dos parâmetros do modelo que minimizam a *função objetivo* 8.25. Pela minimização da *função objetivo*, é possível determinar os parâmetros que correspondem ao melhor ajuste global. Outras *funções objetivo* comumente utilizadas baseiam-se na minimização da energia de Gibbs em excesso:

$$FO_{g^E} = \sum \left(g^E_{\text{exp}} - g^E_{\text{calc}}\right)_i^2 \tag{8.26}$$

ou nos coeficientes de atividade de cada componente. Para uma mistura binária com os componentes *a* e *b*, temos:

$$FO_\gamma = \sum \left[\left(\frac{\gamma_a - \gamma_a^{\text{calc}}}{\gamma_a} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_b - \gamma_b^{\text{calc}}}{\gamma_b} \right)^2 \right]_i \tag{8.27}$$

O desempenho dos diferentes modelos listados na Tabela 7.2 foi avaliado por meio de FO_γ.

Nos Exemplos 8.9 e 8.10, apresentamos diferentes maneiras de se ajustarem os parâmetros das equações de Margules com um e dois parâmetros, respectivamente, utilizando dados experimentais de ELV. Utilizam-se todos os dados disponíveis para se determinar o parâmetro *A* da equação de Margules com um parâmetro, ou os parâmetros *A* e *B* da equação de Margules com dois parâmetros. Quando a equação do modelo pode ser escrita em forma linear, pode-se utilizar uma regressão linear para se determinarem os parâmetros do modelo. No Exemplo 8.11 usamos esta abordagem com os mesmos dados experimentais dos Exemplos 8.9 e 8.10. Esta metodologia só pode ser utilizada para modelos simples de coeficiente de atividade que possam ser escritos em forma linear.

▶ EXEMPLO 8.9
Determinação do Melhor Valor Ajustado para *A* pela Utilização de uma Função Objetivo

Foram obtidos dados de equilíbrio líquido–vapor para o sistema binário benzeno(1)–cicloexano(2), a 10°C. Dados das frações molares do líquido e do vapor e da pressão de vapor são mostrados na Tabela E8.9A.[5] Determine, utilizando esses dados, o parâmetro *A* da equação de Margules com um parâmetro.

SOLUÇÃO Como temos baixas pressões, podemos considerar a fase vapor um gás ideal e desprezar a correção de Poynting. Assim, podemos correlacionar a pressão e a fração molar do benzeno pela Equação (8.19):

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1)\gamma_2 P_2^{\text{sat}} \tag{E8.9A}$$

Podemos usar a equação de Margules com um parâmetro, *A*, para escrever a expressão do coeficiente de atividade. Utilizando as Equações (7.123) e (7.124), temos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT}(1 - x_1)^2 \tag{7.120}$$

Analogamente,

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT}x_1^2 \tag{7.121}$$

[5]J. Gmehling, U. Onken e W. Arlt, *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection* (diversos volumes) (Frankfurt: DECHEMA, 1977–1980).

TABELA E8.9A Dados Experimentais *Px* para Benzeno(1)–Cicloexano(2), a 10°C

x_1	y_1	P [Pa]
0	0	6344
0,0610	0,0953	6590
0,2149	0,2710	6980
0,3187	0,3600	7140
0,4320	0,4453	7171
0,5246	0,5106	7216
0,6117	0,5735	7140
0,7265	0,6626	6974
0,8040	0,7312	6845
0,8830	0,8200	6617
0,8999	0,8382	6557
1	1	6073

Substituindo as Equações (7.120) e (7.121) na Equação (E8.9A) obtém-se

$$P_{\text{calc}} = x_1 \exp\left[\frac{A}{RT}(1-x_1)^2\right] P_1^{\text{sat}} + (1-x_1)\exp\left[\frac{A}{RT}x_1^2\right] P_2^{\text{sat}} \tag{E8.9B}$$

Podemos comparar os valores calculados pela Equação (E8.9B) com o valor da pressão em cada ponto experimental. Elevamos, então, ao quadrado essa diferença e somamos para todos os pontos, de modo a obtermos a *função objetivo*, FO_p:

$$FO_P = \sum \left(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}\right)_i^2 \tag{E8.9C}$$

sendo que P_{exp} representa os valores experimentais da pressão listados na Tabela E8.9A. Determina-se o valor do parâmetro A da Equação (E8.9B) para o qual a função objetivo (E8.9C) apresenta um mínimo. A Tabela E8.9B apresenta de forma resumida os resultados da minimização do desvio em pressão para os dados da Tabela E8.9A. O mínimo foi encontrado para

$$A = 1401\,[\text{J/mol}]$$

A Tabela E8.9C compara os resultados do modelo com os valores experimentais da fração molar da fase vapor. Todos os valores calculados apresentam uma diferença menor do que 1% em relação aos valores medidos.

TABELA EB.9B Minimização de FO_p para os Dados da Tabela E8.9A

x_1	P [Pa]	$\gamma_{1,\text{calc}}$	$\gamma_{2,\text{calc}}$	P_{calc} [Pa]	P_{err}^2
0	6344	1,81	1	6344	0
0,061	6590	1,69	1,00	6595	25
0,2149	6980	1,44	1,03	7001	456
0,3187	7140	1,32	1,06	7141	1
0,432	7171	1,21	1,12	7203	1086
0,5246	7216	1,14	1,18	7195	430
0,6117	7140	1,09	1,25	7139	0
0,7265	6974	1,05	1,37	6986	144
0,804	6845	1,02	1,47	6821	589
0,883	6617	1,01	1,59	6586	984
0,8999	6557	1,01	1,62	6525	1026
1	6073	1	1,81	6073	0
				Soma	4740

TABELA E8.9C Comparação entre Valores Experimentais da Composição da Fase Vapor com os Calculados pela Equação de Margules com um Parâmetro

y_1	$y_{1,\text{calc}}$	Diferença percentual
0	0	
0,0953	0,0948	0,49%
0,2710	0,2688	0,80%
0,3600	0,3571	0,80%
0,4453	0,4411	0,93%
0,5106	0,5064	0,82%
0,5735	0,5691	0,77%
0,6626	0,6602	0,36%
0,7312	0,7324	−0,16%
0,8200	0,8209	−0,11%
0,8382	0,8426	−0,52%
1	1	

As outras funções objetivo descritas anteriormente fornecem os seguintes resultados:

$$FO_{gE} = \sum \left(g^E_{\text{exp}} - g^E_{\text{calc}}\right)_i^2 \quad \text{dá} \quad A = 1399\,[\text{J/mol}]$$

e

$$FO_\gamma = \sum \left[\left(\frac{\gamma_1 - \gamma_1^{\text{calc}}}{\gamma_1} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_2 - \gamma_2^{\text{calc}}}{\gamma_2} \right)^2 \right]_i \quad \text{dá} \quad A = 1424\,[\text{J/mol}]$$

Todas as três escolhas fornecem valores de A relativamente próximos. ◀

▶ EXEMPLO 8.10
Determinação dos Melhores Valores Ajustados para A e B por Meio de Funções Objetivo

Determine os parâmetros da equação de Margules com dois parâmetros, A e B, para o sistema do Exemplo 8.9.

SOLUÇÃO Tal como no caso do Exemplo 8.9, vamos começar com a expressão para a pressão dada por

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1)\gamma_2 P_2^{\text{sat}} \tag{E8.10A}$$

Entretanto, vamos utilizar a equação de Margules com dois parâmetros para escrever os coeficientes de atividade em termos dos parâmetros A e B. Utilizando as equações da Tabela 7.1:

$$\ln \gamma_1 = \frac{(A + 3B)}{RT} x_2^2 - \frac{4B}{RT} x_2^3 \tag{E8.10B}$$

Analogamente,

$$\ln \gamma_2 = \frac{(A - 3B)}{RT} x_1^2 + \frac{4B}{RT} x_1^3 \tag{E8.10C}$$

Utilizando as expressões dadas pelas Equações (E8.10B) e (E8.10C) na Equação (E8.10A), temos

$$P_{\text{calc}} = x_1 \exp\left[\frac{(A + 3B)}{RT} x_2^2 - \frac{4B}{RT} x_2^3\right] P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) \exp\left[\frac{(A - 3B)}{RT} x_1^2 + \frac{4B}{RT} x_1^3\right] P_2^{\text{sat}}$$

Pela minimização da função objetivo em pressão, obtemos

$$FO_P = \sum \left(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}\right)^2 = 2509 \tag{E8.10D}$$

para

$$A = 1397\,[\text{J/mol}] \quad \text{e} \quad B = 69\,[\text{J/mol}]$$

Como o valor de A é muito maior do que o valor de B, esse sistema pode ser razoavelmente bem descrito pela equação de Margules mais simples, com apenas um parâmetro. ◀

▶ EXEMPLO 8.11
Reestimativa dos Parâmetros das Equações de Margules com Um e Dois Parâmetros pelo Método da Regressão Linear

Determine os parâmetros das equações de Margules com um e dois parâmetros usando os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema benzeno(1)–cicloexano(2), a 10°C. Dados da fração molar da fase líquida e da pressão total são apresentados na Tabela E8.9A.

SOLUÇÃO A energia livre de Gibbs em excesso pode ser escrita como:

$$g^E = RT[x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2] = RT\left[x_1 \ln\left(\frac{y_1 P}{x_1 P_1^{\text{sat}}}\right) + x_2 \ln\left(\frac{y_2 P}{x_2 P_2^{\text{sat}}}\right)\right] \qquad \text{(E8.11A)}$$

na qual a Equação (8.14) foi reescrita como

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

e foi utilizada para substituir γ_i. Sendo assim, podemos utilizar os dados experimentais da Tabela E8.9A para calcular o valor de g^E para cada ponto experimental. Podemos reescrever as equações de Margules, com um e dois parâmetros, dividindo g^E por (x_1x_2). Para a equação de Margules com um parâmetro temos:

$$\frac{g^E}{x_1x_2} = A \qquad \text{(E8.11B)}$$

Assim, o valor médio de g^E/x_1x_2, considerando-se todos os dados experimentais, fornece o melhor valor de A. Para a equação de Margules com dois parâmetros temos:

$$\frac{g^E}{x_1x_2} = A + B(x_1 - x_2) \qquad \text{(E8.11C)}$$

Um gráfico de g^E/x_1x_2 *contra* $x_1 - x_2$ deve corresponder a uma reta com coeficiente angular B e coeficiente linear A. Os dados da Tabela E8.9A estão representados nessa forma na Figura E8.11. O valor médio desses dados fornece o seguinte valor do parâmetro A, para a equação de Margules com dois parâmetros:

$$A = 1409\,[\text{J/mol}]$$

Esse valor é próximo daquele obtido pela *função objetivo* do Exemplo 8.9. Utilizando uma regressão linear, obtemos o melhor ajuste para a reta como sendo

$$\frac{g^E}{x_1x_2} = 1402 - 75{,}1(x_1 - x_2)\,[\text{J/mol}] \qquad \text{(E8.11D)}$$

Logo, obtemos

$$A = 1402\,[\text{J/mol}] \qquad \text{e} \qquad B = 75{,}1\,[\text{J/mol}]$$

Esses valores são próximos dos valores obtidos no Exemplo 8.10.

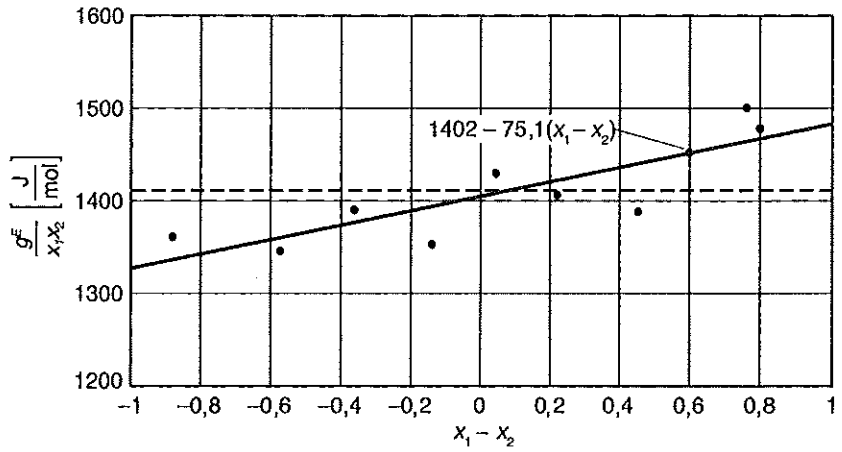


Figura E8.11 Ajuste linear de g^E/x_1x_2 contra $x_1 - x_2$ para benzeno(l)–cicloexano(2), a 10°C. ◀

TABELA 8.1 Constantes da Lei de Henry para Diferentes Gases em Água a 25°C

Gás	$\mathcal{H}_i$ [bar]
Ar	35.987,9
Br_2	74.686,8
H_2	70.381,1
N_2	87.365,0
O_2	44.253,9
H_2S	54.991,8
CO	58.487,0
CO_2	1.651,9
CH_4	41.675,8
C_2H_2	1.342,2
C_2H_4	11.522,0
C_2H_6	30.525,9

Fonte: Modificado de E. W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. III) (Nova York: McGraw-Hill, 1928).

Solubilidade de Gases em Líquidos

Outra importante classe de problemas de ELV está relacionada com a solubilidade de gases em líquidos. Por exemplo, os gases que se encontram dissolvidos na água do mar são essenciais para a sobrevivência das espécies marinhas. Os peixes necessitam do oxigênio dissolvido e liberam dióxido de carbono, enquanto as algas, por meio da fotossíntese, consomem CO_2 e liberam O_2. Vamos supor que desejamos calcular a quantidade de oxigênio dissolvido na água para um sistema a 1 bar e 25°C. O O_2 puro tem uma temperatura crítica de 154,6 K, comportando-se, assim, como um fluido supercrítico à temperatura do sistema; desse modo, O_2 puro não pode ser um líquido a 25°C. Conseqüentemente, é problemática a determinação da fugacidade do componente puro em fase líquida utilizando-se o estado de referência de Lewis/Randall. Por outro lado, podemos aplicar a lei de Henry para calcular a fugacidade em fase líquida do O_2. Em geral, é prática comum utilizar o estado de referência da lei de Henry para uma espécie química quando a temperatura do sistema é bem superior à temperatura crítica dessa espécie.[6] Neste sistema, o gás dissolvido, O_2, é denominado soluto, enquanto a H_2O é denominada solvente.

Valores das constantes de Henry, para diferentes gases, em água a 25°C, são apresentados na Tabela 8.1. As constantes de Henry para gases em outros solventes, a 25°C, são apresentadas na Tabela 8.2. O valor da constante de Henry está relacionado às interações entre

TABELA 8.2 Constantes de Henry, em bar, para H_2, N_2, O_2, CO e CO_2 em Quatro Líquidos Diferentes a 25°C

	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2
C_6H_6	3.657,4	2.386,6	1.554,9	1.620,6	114,1
CS_2	10.865,9	6.961,9		4.907,3	469,0
CH_3OH	6.425,0	4.293,2	3.179,4	3.106,7	158,3
C_3H_6O	4.373,4	2.288,0	1.478,9	1.502,1	53,1

Fonte: Modificado de E. W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. III) (Nova York: McGraw-Hill, 1928).

[6]Quando a temperatura do sistema não está muito acima da temperatura crítica, uma abordagem alternativa consiste em utilizar a equação de Clausius–Clapeyron para calcular, por extrapolação, uma pressão de saturação hipotética e utilizar o estado de referência de Lewis/Randall.

moléculas diferentes *i-j*. Assim, seu valor numérico não depende somente da natureza do soluto, mas também da natureza do solvente. Por exemplo, pela Tabela 8.2 verificamos que o valor da constante de Henry para o N_2 em C_6H_6 é cerca de três vezes menor do que em CS_2. Este seria o resultado esperado, pois, uma vez que a polarizabilidade do C_6H_6 é maior, as interações de London são mais fortes. Uma interação atrativa, entre moléculas diferentes, mais forte, resulta em uma menor "tendência a escapar" e, assim, em uma menor constante da lei de Henry.

Os valores para as constantes da lei de Henry são em geral tabelados a 25°C e 1 bar. Caso estejamos interessados em um sistema a uma temperatura e pressão razoavelmente diferentes desses valores, devemos corrigir o valor de $\mathcal{H}_i$. A dependência da constante de Henry em relação à temperatura e à pressão foi desenvolvida na Seção 7.4, sendo dada por

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{H}_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_i^{\infty}}{RT} \tag{7.91}$$

e

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{H}_i}{\partial T}\right)_P = \frac{h_i^v - \overline{H}_i^{\infty}}{RT^2} \tag{7.92}$$

As Equações (7.91) e (7.92) podem ser utilizadas para corrigir os valores tabelados de $\mathcal{H}_i$ em função da pressão e da temperatura. A constante de Henry em geral aumenta com a temperatura. Podemos reescrever a Equação (7.92) como

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{H}_i}{\partial (1/T)}\right)_P = \frac{\overline{H}_i^{\infty} - h_i^v}{R} \tag{8.28}$$

A Equação (8.28) estabelece que, se $\overline{H}_i^{\infty} - h_i^v$ é constante, o gráfico de ln $\mathcal{H}_i$ *contra* $1/T$ é uma reta. A Figura 8.10 apresenta os gráficos da constante de Henry para o N_2 e O_2 em H_2O, em função da temperatura. A Figura 8.10*a* mostra que a constante de Henry aumenta com o aumento da temperatura até atingir um platô. A Figura 8.10*b* mostra um gráfico do logaritmo natural da constante de Henry em função do inverso da temperatura. Neste caso o gráfico não apresenta um comportamento linear, o que indica que $\overline{H}_i^{\infty} - h_i^v$ varia com a temperatura. Este comportamento pode ser atribuído à existência de ligações hidrogênio na água. O Problema 8.23 discute um caso de comportamento linear: O_2 em benzeno.

Para obtermos a composição de equilíbrio de um soluto utilizando a lei de Henry, vamos novamente escrever que a fugacidade da fase vapor é igual à da fase líquida:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \tag{8.2}$$

Utilizando o estado de referência da lei de Henry para o componente *i*, temos:

$$y_i \hat{\varphi}_i^v P = x_i \gamma_i^{\text{Henry}} \mathcal{H}_i \tag{8.29}$$

A Equação (8.29) é verdadeira para o caso geral, podendo ser sempre aplicada. Entretanto, é comum a utilização de aproximações simplificadoras.

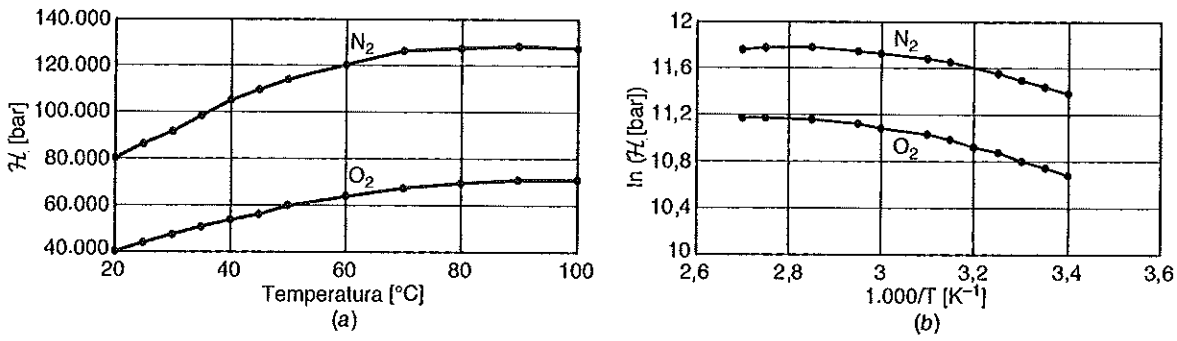


Figura 8.10 (*a*) Constantes da lei de Henry para o N_2 e O_2 em H_2O *contra* a temperatura. (*b*) Logaritmo natural da constante de Henry contra $1/T$.

Vamos começar analisando o caso de um sistema binário que contém um gás dissolvido (soluto) a em um líquido (solvente) b. Primeiramente, vamos admitir que a mistura gasosa possa ser adequadamente representada pela **lei do gás ideal**. No limite de baixa solubilidade do gás a no líquido, a fase líquida é constituída praticamente por b. Assim, o soluto a comporta-se idealmente de acordo com a lei limite de Henry; ou seja, seu comportamento é dominado pelas interações a-b. Por outro lado, o solvente, b, está praticamente puro e se comporta idealmente no limite da lei de Lewis/Randall (somente interações b-b). Com base nestas hipóteses, podemos utilizar a Equação (8.29) para o componente a, obtendo

$$y_a P = x_a \mathcal{H}_a \tag{8.30}$$

Para o componente b, temos

$$y_b P = x_b P_b^{\text{sat}} \tag{8.31}$$

na qual usamos a pressão de saturação como uma aproximação para o cálculo da fugacidade do componente puro b. Somando as Equações (8.30) e (8.31), obtemos

$$P = x_a \mathcal{H}_a + x_b P_b^{\text{sat}} \tag{8.32}$$

e substituindo a expressão para a pressão dada pela Equação (8.32) nas Equações (8.30) e (8.31), temos:

$$y_a = \frac{x_a \mathcal{H}_a}{x_a \mathcal{H}_a + x_b P_b^{\text{sat}}} \tag{8.33}$$

e

$$y_b = \frac{x_b P_b^{\text{sat}}}{x_a \mathcal{H}_a + x_b P_b^{\text{sat}}} \tag{8.34}$$

respectivamente. A Equação (8.30) é válida para a maioria dos sistemas até aproximadamente $x_a = 0{,}03$ e, para alguns casos, bem acima desse valor. Observe a semelhança entre as Equações (8.32) a (8.34) com as Equações (8.10) e (8.11).

Caso exista quantidade suficiente do componente mais leve na fase líquida, ambas as interações a-a e a-b são importantes no cálculo da fugacidade da fase líquida e torna-se necessário considerar a não-idealidade da fase líquida. Nesse caso podemos usar a Equação (8.29) para obter as seguintes equações:

$$P = x_a \gamma_a^{\text{Henry}} \mathcal{H}_a + x_b \gamma_b P_b^{\text{sat}} \tag{8.35}$$

$$y_a = \frac{x_a \gamma_a^{\text{Henry}} \mathcal{H}_a}{x_a \gamma_a^{\text{Henry}} \mathcal{H}_a + x_b \gamma_b P_b^{\text{sat}}} \tag{8.36}$$

e

$$y_b = \frac{x_b \gamma_b P_b^{\text{sat}}}{x_a \gamma_a^{\text{Henry}} \mathcal{H}_a + x_b \gamma_b P_b^{\text{sat}}} \tag{8.37}$$

De forma análoga, para *altas pressões e fase líquida ideal*, o vapor não pode ser considerado um gás ideal. Nesse caso, as expressões para a lei de Henry podem ser escritas como:

$$y_a \hat{\varphi}_a P = x_a \mathcal{H}_a \tag{8.38}$$

e

$$y_b \hat{\varphi}_b P = x_b f_b \tag{8.39}$$

Para se calcular a constante da lei de Henry a altas pressões, como no caso da Equação (8.38), é necessário considerar a variação de $\mathcal{H}$ com P. Integrando a Equação (7.91), obtemos

$$\mathcal{H}_a^{a\ P} = \mathcal{H}_a^{a\ 1\ \text{bar}} \exp\left[\int_{1\ \text{bar}}^{P} \frac{\overline{V}_a^{\infty}}{RT} \mathrm{d}P\right] \tag{8.40}$$

Analogamente, podemos utilizar a correção de Poynting para obter a fugacidade do componente puro b:

$$f_b^l = \varphi_b^{\text{sat}} P_b^{\text{sat}} \exp\left[\int_{P_b^{\text{sat}}}^{P} \frac{v_b^l}{RT} \mathrm{d}P\right] \tag{8.41}$$

Além disso, como o vapor é praticamente soluto puro podemos usar a regra da fugacidade de Lewis:

$$\hat{\varphi}_b = \varphi_b \tag{8.42}$$

Substituindo a Equação (8.40) na Equação (8.38), obtemos

$$y_a \hat{\varphi}_a P = x_a \mathcal{H}_a^{\text{a 1 bar}} \exp\left[\int_{1\,\text{bar}}^{P} \frac{\overline{V}_a^{\infty}}{RT} \mathrm{d}P\right] \tag{8.43}$$

Substituindo as Equações (8.41) e (8.42) na Equação (8.39), obtemos

$$y_b \varphi_b P = x_b \varphi_b^{\text{sat}} P_b^{\text{sat}} \exp\left[\int_{P_b^{\text{sat}}}^{P} \frac{v_b^l}{RT} \mathrm{d}P\right] \tag{8.44}$$

Para o caso de *líquidos não-ideais a altas pressões*, temos que incluir os coeficientes de fugacidade nas Equações (8.43) e (8.44), e obtemos então

$$y_a \varphi_a P = x_a \gamma_a^{\text{Henry}} \mathcal{H}_a^{\text{a 1 bar}} \exp\left[\int_{1\,\text{bar}}^{P} \frac{\overline{V}_a^{\infty}}{RT} \mathrm{d}P\right] \tag{8.45}$$

e

$$y_b \hat{\varphi}_b P = x_b \gamma_b \varphi_b^{\text{sat}} P_b^{\text{sat}} \exp\left[\int_{P_b^{\text{sat}}}^{P} \frac{v_b^l}{RT} \mathrm{d}P\right] \tag{8.46}$$

Para misturas multicomponentes ideais, a misturação ideal fornece a seguinte regra de mistura da constante de Henry para o componente a:

$$\ln \mathcal{H}_a = \sum_j x_j \mathcal{H}_{a,j} \tag{8.47}$$

onde $\mathcal{H}_{a,j}$ é a constante de Henry para o soluto a no solvente j.

▶ EXEMPLO 8.12
Cálculo do O_2 Dissolvido em H_2O

Calcule a solubilidade do O_2 presente no ar atmosférico em equilíbrio com H_2O, a 25°C. Obtenha a sua resposta em fração molar e molaridade.

SOLUÇÃO A pressão parcial do oxigênio no ar é de aproximadamente

$$p_{O_2} = y_{O_2} P = 0{,}21\,[\text{bar}]$$

Utilizando na Equação 8.30 o valor da constante da lei de Henry em água, dada na Tabela 8.1, temos

$$x_{O_2} = \frac{y_{O_2} P}{\mathcal{H}_{O_2}} = \frac{0{,}21\,[\text{bar}]}{44.253{,}9\,[\text{bar}]} = 4{,}75 \times 10^{-6}$$

A concentração do oxigênio, $[O_2]$, em escala de molaridade é definida como sendo o número de moles do soluto (O_2) por litro de solução, ou seja,

$$[O_2] = \frac{n_{O_2}}{V}$$

Podemos relacionar o número de moles do oxigênio com a sua fração molar, conforme se vê a seguir:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}} = \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}}$$

onde o denominador foi simplificado, uma vez que $n_{O_2} << n_{H_2O}$. Como a quantidade de gás dissolvida é pequena, podemos substituir o volume da solução pelo volume do solvente puro. Assim, a concentração molar do oxigênio pode ser calculada como

$$[O_2] = x_{O_2}\frac{n_{H_2O}}{V} = x_{O_2}\frac{n_{H_2O}}{V_{H_2O}} = \frac{x_{O_2}}{v_{H_2O}}$$
$$= \left(\frac{4{,}75 \times 10^{-6}}{0{,}001}\left[\frac{kg}{m^3}\right]\right)\left(\frac{1}{0{,}018}\left[\frac{mol}{kg}\right]\right)\left(0{,}001\left[\frac{m^3}{L}\right]\right) = 2{,}63 \times 10^{-4}\,[M] \quad \blacktriangleleft$$

▶ EXEMPLO 8.13
Lei de Henry a Altas Pressões

Determine a solubilidade do N_2 em H_2O a 300 bar e 25°C. Sabe-se que

$$\overline{V}^{\infty}_{N_2} = 3{,}3 \times 10^{-5}\,[m^3/mol]$$

SOLUÇÃO Vamos admitir que a solubilidade é suficientemente pequena, de modo que a solução tenha o comportamento de uma solução ideal. Utilizando a Equação (8.38) para calcular a fração molar do N_2, temos

$$x_{N_2} = \frac{y_{N_2}\hat{\varphi}_{N_2}P}{\mathcal{H}_{N_2}} \tag{E8.13A}$$

A 25°C, a pressão de vapor da água é pequena, de modo que

$$y_{N_2} \approx 1$$

Para utilizar a constante da lei de Henry temos que corrigir o valor dado na Tabela 8.1 em termos da pressão. Usando a Equação (8.40) e admitindo que o volume parcial molar a diluição infinita não se altera com a pressão, temos

$$\mathcal{H}^{a\,P}_{N_2} = \mathcal{H}^{a\,1\,bar}_{N_2}\ \exp\left[\int_{1\,bar}^{P}\frac{\overline{V}^{\infty}_{N_2}}{RT}dP\right] = \mathcal{H}^{a\,1\,bar}_{N_2}\ \exp\left[\frac{\overline{V}^{\infty}_{N_2}}{RT}(P-1)\right] \tag{E8.13B}$$

Substituindo os valores numéricos na Equação (E8.13B), temos

$$\mathcal{H}^{300\,bar}_{N_2} = (87{,}365\,[bar])\exp\left[\frac{(3{,}3 \times 10^{-5}\ [m^3/mol])\,(299 \times 10^5\ [J/m^3])}{(8{,}314\ [J/(mol\,K)])\,(298\,[K])}\right] = 130{,}106\,[bar] \tag{E8.13C}$$

O valor da constante de Henry aumentou aproximadamente 50% à pressão mais elevada. Finalmente, para obtermos o coeficiente de fugacidade, vamos adotar a regra da fugacidade de Lewis, utilizar correlações generalizadas e usar os valores numéricos listados no Apêndice C. A pressão e a temperatura reduzidas são as seguintes:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{300}{33{,}8} = 8{,}88 \qquad \text{e} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298}{126{,}2} = 2{,}36$$

Utilizando o valor do fator acêntrico, dado no Apêndice A.1, temos

$$\omega = 0{,}039$$

Assim,

$$\log\varphi_{N_2} = \log\varphi^{(0)} + \omega\log\varphi^{(1)} = 0{,}013 + 0{,}039(0{,}210) = 0{,}021$$

ou

$$\varphi_{N_2} = 1{,}05 \tag{E8.13D}$$

Finalmente, substituindo os valores calculados pelas Equações (E8.13C) e (E8.13D), temos

$$x_{N_2} = \frac{y_{N_2}\varphi_{N_2}P}{\mathcal{H}_{N_2}} = \frac{1{,}05 \times 300}{130.106} = 0{,}00242 \quad \blacktriangleleft$$

▶ 8.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO (α)–LÍQUIDO (β): ELL

No Capítulo 7 vimos que, quando as interações entre moléculas iguais (*a-a* e *b-b*) são muito mais fortes que as interações entre moléculas diferentes (*a-b*), uma fase líquida pode se se-

parar em duas fases líquidas parcialmente miscíveis, que serão denominadas α e β. As duas fases se formam porque ocorre uma diminuição da energia de Gibbs total do sistema. Assim, cada componente i poderá estar presente em cada uma das fases, levando a um equilíbrio líquido–líquido (ELL). Podemos igualar a fugacidade do componente i em cada fase e obter as composições em equilíbrio.

Como exemplo do cálculo das composições de equilíbrio em um ELL, vamos considerar uma mistura binária formada pelos componentes a e b. As fugacidades do componente a em cada uma das fases líquidas são iguais:

$$\hat{f}_a^{\alpha} = \hat{f}_a^{\beta} \tag{8.48}$$

Utilizando a Equação (7.71) para um estado de referência de Lewis/Randall, temos

$$x_a^{\alpha}\gamma_a^{\alpha}\cancel{f_a} = x_a^{\beta}\gamma_a^{\beta}\cancel{f_a} \tag{8.49}$$

e, para o componente b:

$$x_b^{\alpha}\gamma_b^{\alpha} = x_b^{\beta}\gamma_b^{\beta} \tag{8.50}$$

em que as fugacidades dos componentes puros líquidos foram canceladas. Para resolver as Equações (8.49) e (8.50) precisamos ter um modelo de g^E para calcular os coeficientes de atividade. Vamos usar a equação de Margules com um parâmetro para ilustrar os cálculos; entretanto, a mesma metodologia pode ser utilizada para qualquer um dos modelos apresentados na Tabela 7.1. Substituindo a Equação (7.123) para o coeficiente de atividade do componente a na Equação (8.49), obtemos

$$x_a^{\alpha}\exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_b^{\alpha}\right)^2\right] = x_a^{\beta}\exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_b^{\beta}\right)^2\right] \tag{8.51}$$

De maneira análoga para o componente b, temos

$$x_b^{\alpha}\exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^{\alpha}\right)^2\right] = x_b^{\beta}\exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^{\beta}\right)^2\right] \tag{8.52}$$

Sabe-se, também, que a soma das frações molares em cada fase é igual a 1; assim,

$$x_a^{\alpha} + x_b^{\alpha} = 1 \tag{8.53}$$

e

$$x_a^{\beta} + x_b^{\beta} = 1 \tag{8.54}$$

As Equações (8.51) a (8.54) formam um conjunto de quatro equações acopladas, que podem ser resolvidas para as quatro incógnitas: x_a^{α}, x_a^{β}, x_b^{α} e x_b^{β}. Pode-se empregar uma abordagem similar para outros modelos de g^E, tais como os apresentados na Seção 7.4, desde que expressões apropriadas para cada modelo de coeficiente de atividade sejam utilizadas nas Equações (8.49) e (8.50).

Um gráfico da T contra a fração molar do componente a é apresentado na Figura 8.11, para o caso em que o parâmetro A da equação de Margules é independente da temperatura. Esse diagrama de fases apresenta uma região em que está presente uma única fase líquida e também uma região bifásica. Em geral, traçamos esses diagramas a pressão constante, uma vez que A apresenta pouca dependência com a pressão.[7] A curva que separa as duas regiões, a **curva binodal**, representa as composições das duas fases líquidas em equilíbrio a cada temperatura. Os pontos dessa curva são obtidos pela resolução do conjunto de Equações (8.51) a (8.54). Por exemplo, à temperatura T_1, um líquido com composição global dentro da região denominada "2 fases" se separa em uma fase líquida rica no componente a, x_a^{α}, e em outra fase líquida rica no componente b, x_a^{β}. Novamente, as composições dessas fases podem ser determinadas pela interseção da linha de amarração horizontal com a curva binodal e as quan-

[7]Como você pode explicar esta afirmação utilizando a rede termodinâmica e argumentos físicos?

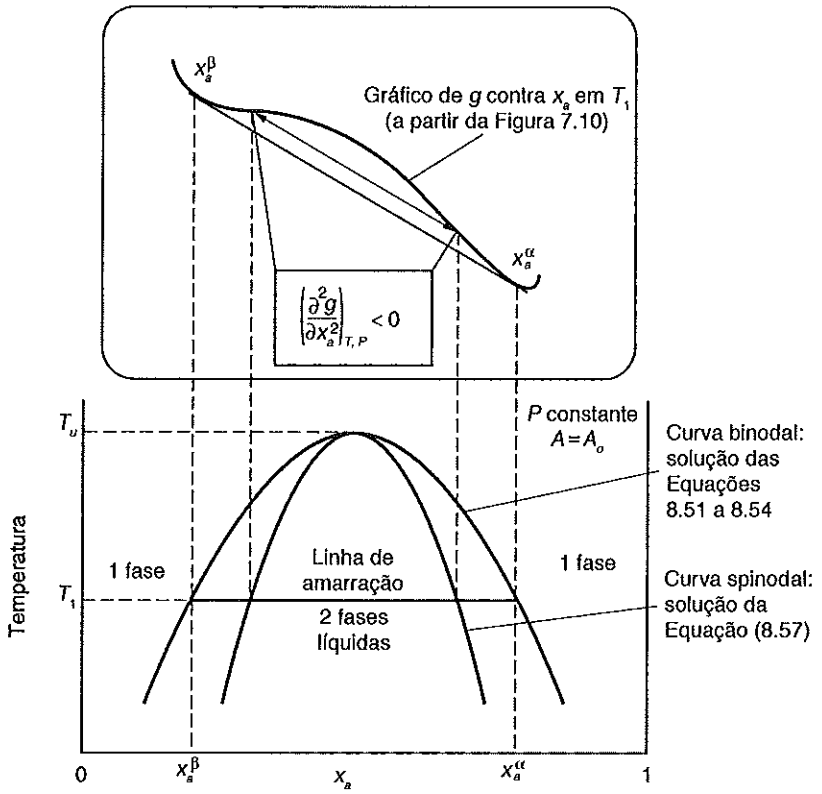


Figura 8.11 Gráfico da energia de Gibbs *contra* a fração molar do componente *a*. Neste caso, o parâmetro de Margules *A* é muito maior que zero. *Observação*: nas composições entre x_a^α e x_a^β, o sistema pode ser minimizado de modo que a sua energia livre se divida em duas fases.

tidades de cada fase são dadas pela regra da alavanca. A parte superior da figura mostra que as composições das fases α e β ocorrem nas vizinhanças dos dois pontos de mínimo da energia de Gibbs, onde a curva tangente pode ser traçada, como representa a Figura 7.10*b*.

Para um determinado valor de *A* na Figura 8.11, quanto menor a temperatura, maior o intervalo de miscibilidade parcial. A miscibilidade parcial ocorre quando os efeitos associados à energia dominam os efeitos associados à entropia. Na energia de Gibbs, o termo da entropia é multiplicado pela temperatura, ou seja, $g = h - Ts$; considerando-se todos os outros efeitos iguais, quanto menor a temperatura, mais os efeitos associados à energia se tornam significativos em relação aos efeitos de entropia e os efeitos atrativos das interações entre as moléculas iguais tornam-se dominantes em um intervalo grande de composição. É mais provável que existam duas fases quando as frações molares são próximas de 0,5, outra indicação de que a equação de Margules com um parâmetro é simétrica. A temperatura acima da qual a mistura líquida não se separa em duas fases para nenhuma composição é chamada de **temperatura consoluta superior, T_s**. Esta também é mostrada nessa figura.

Desejamos examinar agora quando uma única fase se dividirá espontaneamente em diferentes fases líquidas. O critério para instabilidade de uma única fase líquida é dado quando a curva para a energia de Gibbs total da solução é *côncava*. Matematicamente, esse fato pode ser expresso por

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_a^2}\right)_{T,P} < 0 \tag{8.55}$$

Novamente, vamos considerar o caso em que a não-idealidade é descrita pela equação de Margules com um parâmetro; no entanto, em termos gerais, qualquer modelo para g^E pode ser usado. Pela Equação (7.126), temos:

$$g = x_a g_a + x_b g_b + RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) + A x_a x_b \tag{7.126}$$

Derivando duas vezes e substituindo na Equação (8.55), temos

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_a^2}\right)_{T,P} = RT\left(\frac{1}{x_a} + \frac{1}{x_b}\right) - 2A < 0 \tag{8.56}$$

Simplificando:

$$\boxed{\frac{RT}{x_a x_b} < 2A} \tag{8.57}$$

A Equação (8.57) indica quão grande o parâmetro A da equação de Margules com um parâmetro tem que ser para que a mistura binária seja instável e espontaneamente se separe em duas fases. O conjunto de soluções para esta equação é representado pela curva **spinodal** na Figura 8.11. As composições representadas pela curva spinodal são diferentes do conjunto de composições de equilíbrio indicado pela curva binodal. Nas composições entre essas duas curvas, o líquido é metastável. Embora não esteja em seu estado de menor energia de Gibbs, o líquido não necessariamente vai se separar de maneira espontânea em duas fases líquidas.

Como as curvas binodal e spinodal se interceptam à temperatura consoluta superior, podemos resolver a Equação (8.57) para T_s. O maior valor do produto, $x_a x_b$, ocorre em $x_a = 0{,}5$. Usando esse valor de fração molar, obtemos

$$T_u = \frac{A}{2R} \tag{8.58}$$

Um diagrama de fases característico também é fortemente dependente da maneira como o parâmetro de Margules A varia com a temperatura. Lembre-se de que o parâmetro A compara as interações entre moléculas diferentes *a*-*b* com as interações entre moléculas iguais e, assim, está intimamente relacionado com a natureza química dos componentes da mistura líquida. O diagrama de solubilidade líquido–líquido mostrado na Figura 8.11 é típico para muitos sistemas; entretanto, diversos outros sistemas apresentam diagramas bastante diferentes. Uma visão geral de como esses sistemas se comportam pode ser obtida considerando-se a dependência das interações intermoleculares com a temperatura. Se A diminui com a temperatura, o diagrama de solubilidade é qualitativamente semelhante ao da Figura 8.11. Consideremos, agora, o caso em que A *aumenta* com a temperatura, como mostra a Figura 8.12*a*. Utilizando a Equação (8.57) podemos ver que o intervalo de fração molar em que o líquido homogêneo é instável pode, neste caso, aumentar com a temperatura. Esse comportamento é mostrado na Figura 8.12*b*. Neste caso, existe uma temperatura abaixo da qual a separação de fases é impossível para qualquer composição. Essa temperatura é chamada de temperatura **consoluta inferior**.

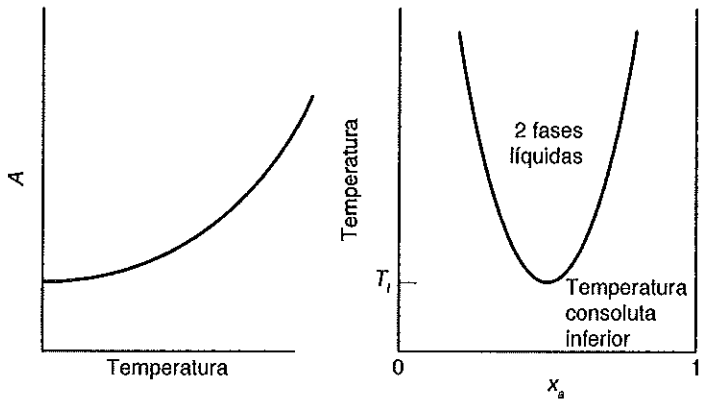


Figura 8.12 Diagrama de estabilidade de fases para uma mistura binária descrita pela equação de Margules com um parâmetro. Neste caso, o parâmetro de Margules, A, aumenta com a temperatura.

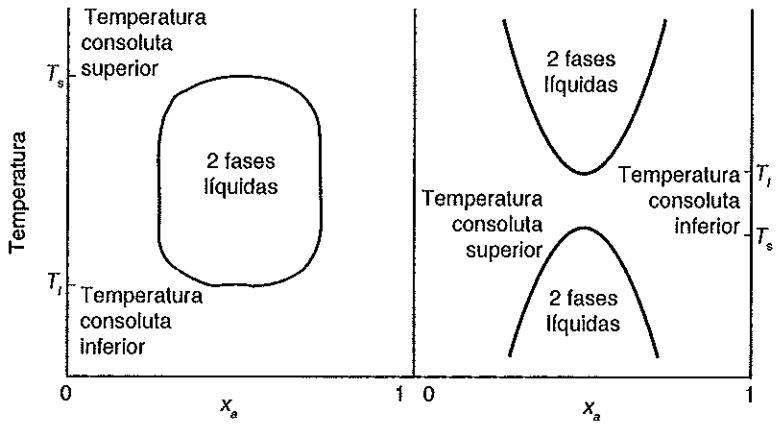


Figura 8.13 Outros diagramas de estabilidade de fases observados para misturas binárias.

Para sistemas mais complicados, foi observado o comportamento da solubilidade mostrado na Figura 8.13. Nesses casos, temos temperaturas consolutas superior e inferior. No diagrama de fases da esquerda, existem duas fases para temperaturas situadas entre as temperaturas consolutas superior e inferior. Esse tipo de diagrama de fases é apresentado pelas misturas de tetraidrofurano e água ou glicerol e etil-benzil-amina. Misturas binárias de enxofre e benzeno mostram o diagrama de fases pouco comum que é visto à direita, no qual a temperatura consoluta superior está abaixo da temperatura consoluta inferior. Você poderia propor qual seria a dependência de A com a temperatura que corresponderia a cada uma dessas características? Deve-se observar que qualquer uma das curvas binodais desses diagramas de solubilidade pode ser interrompida por outras transições de fase, ou seja, a formação de uma fase vapor quando a temperatura aumenta ou a formação de uma fase sólida quando a temperatura diminui. Exemplos desses casos serão estudados nas Seções 8.3 e 8.4.

▶ EXEMPLO 8.14
Composições de Equilíbrio entre Duas Fases Líquidas

Calcule a composição de equilíbrio das duas fases líquidas de uma mistura binária de 1-metil-dietilamina (a) e água (b), a 1 bar e 20°C. Os parâmetros da equação de Margules com dois parâmetros, para esse sistema binário, são mostrados a seguir:

$$A = 6349\,[\text{J/mol}] \qquad \text{e} \qquad B = -384\,[\text{J/mol}]$$

SOLUÇÃO Para obtermos as frações molares de equilíbrio de a e b em cada fase, igualamos as fugacidades na fase líquida α com as fugacidades na fase líquida β. Como as fugacidades do estado de referência são iguais, obtemos

$$x_a^\alpha \gamma_a^\alpha = x_a^\beta \gamma_a^\beta \tag{E8.14A}$$

e

$$x_b^\alpha \gamma_b^\alpha = x_b^\beta \gamma_b^\beta \tag{E8.14B}$$

Podemos substituir as equações do coeficiente de atividade de Margules com dois parâmetros, Equações (7.128) e (7.129), e usar $x_b^\alpha = 1 - x_a^\alpha$ e $x_b^\beta = 1 - x_a^\beta$ para obter

$$x_a^\alpha \exp\left[\frac{(A+3B)}{RT}\left(1-x_a^\alpha\right)^2 - \frac{4B}{RT}\left(1-x_a^\alpha\right)^3\right] = x_a^\beta \exp\left[\frac{(A+3B)}{RT}\left(1-x_a^\beta\right)^2 - \frac{4B}{RT}\left(1-x_a^\beta\right)^3\right] \tag{E8.14C}$$

e

$$\left(1-x_a^\alpha\right) \exp\left[\frac{(A-3B)}{RT}\left(x_a^\alpha\right)^2 + \frac{4B}{RT}\left(x_a^\alpha\right)^3\right] = \left(1-x_a^\beta\right) \exp\left[\frac{(A-3B)}{RT}\left(x_a^\beta\right)^2 + \frac{4B}{RT}\left(x_a^\beta\right)^3\right] \tag{E8.14D}$$

Como conhecemos os parâmetros A e B, as Equações (E8.14A) e (E8.14B) representam duas equações com duas incógnitas, x_a^α e x_a^β. Entretanto, é útil ter uma idéia de onde a solução dessas equações não-lineares se localiza, a fim de que não obtenhamos a solução trivial $x_a^\alpha = x_a^\beta$. A Figura E8.14A mostra os gráficos de $x_a\gamma_a$ e $(1 - x_a)\gamma_b$ *contra* x_a. A solução ocorre nas duas composições de x_a em que as Equa-

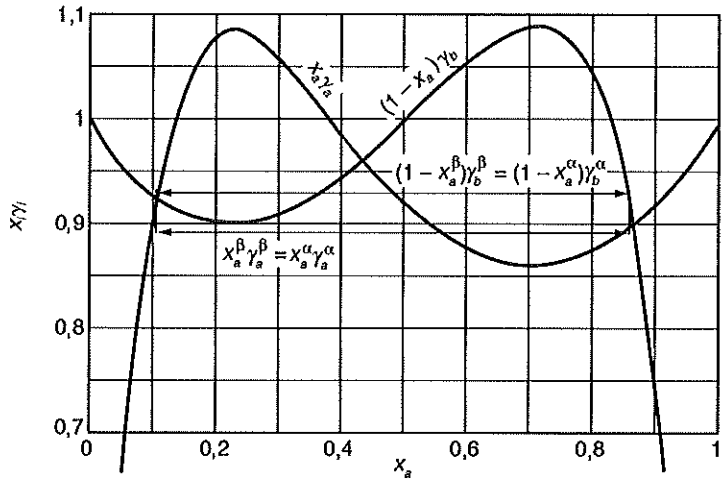


Figura E8.14A Valores de $x_a\gamma_a$ e $(1 - x_a)\gamma_b$ *contra* x_a para o Exemplo 8.14.

ções (E8.14A) e (E8.14B) são simultaneamente satisfeitas, como está indicado na figura. Examinando-se a figura, verifica-se que esta solução assinalada é única e que nenhum outro valor de x_a é adequado. Por exemplo, quando aumentamos o valor de x_a^β, os valores de x_a^α que satisfazem a $x_a\gamma_a$ ocorrem para valores sucessivamente maiores. Entretanto, os valores de x_a^α, que satisfazem $(1 - x_a)\gamma_b$ ocorrem para valores sucessivamente menores; logo, eles nunca se encontrarão. Um argumento semelhante mostra que também nenhuma solução ocorre para valores menores de x_a^β.

Pode não ser tão evidente localizar a solução em um gráfico do tipo apresentado na Figura E8.14A. Entretanto, podemos ser mais espertos para encontrar a solução. A Figura E8.14B nos mostra esta abordagem. Nessa figura, traçamos o gráfico de $x_a\gamma_a$ *contra* $(1 - x_a)\gamma_b$ para valores de x_a aumentando de 0 até 1. Por uma argumentação análoga à apresentada na discussão da Figura E8.14A, a solução em que as equações (E8.14A) e (E8.14B) são satisfeitas reside nas duas composições em que ocorre a interseção no gráfico, como mostra a Figura 8.14B. Determinam-se, assim, os valores de x_a nesse ponto.

Podemos obter a solução diretamente de qualquer um dos métodos gráficos ou pelo uso de um método numérico de resolução de equações com o valor inicial sendo a solução aproximada sugerida pelos gráficos. Em qualquer caso, encontramos que a solução é dada por

$$x_a^\alpha = 0{,}855 \quad \text{e} \quad x_a^\beta = 0{,}101$$ ◀

▶ EXEMPLO 8.15
Solução do Exemplo 8.14 por Minimização da Energia de Gibbs

Encontre uma solução gráfica para o Exemplo 8.14 determinando onde a energia de Gibbs do sistema está em um mínimo.

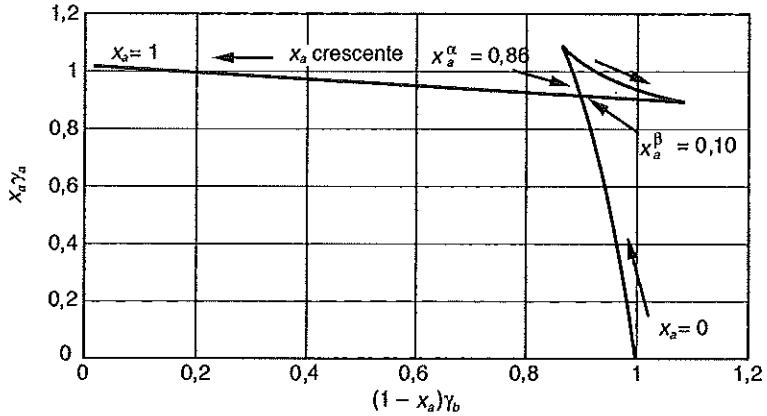


Figura E8.14B Valores de $x_a\gamma_a$ *contra* $(1 - x_a)\gamma_b$ quando aumentamos os valores de x_a para o Exemplo 8.14. A solução é indicada onde a curva intercepta a si própria.

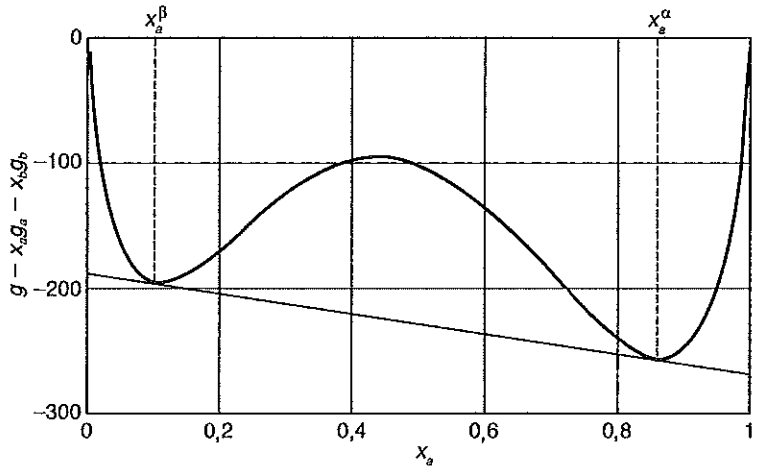


Figura E8.15 Gráfico de $g - (x_a g_a + x_b g_b)$ *contra* x_a para o sistema binário descrito no Exemplo 8.14. As composições de equilíbrio estão assinaladas.

SOLUÇÃO Podemos escrever uma expressão para a energia de Gibbs utilizando a Equação (7.125) para um sistema binário:

$$g = (x_a g_a + x_b g_b) + RT[x_a \ln x_a + x_b \ln x_b] + g^E \qquad \text{(E8.15A)}$$

Utilizando a expressão de Margules com dois parâmetros para a g^E na Equação (E8.15A) e rearranjando, temos

$$g - (x_a g_a + x_b g_b) = RT[x_a \ln x_a + x_b \ln x_b] + x_a x_b[A + B(x_a - x_b)] \qquad \text{(E8.15B)}$$

A Figura E8.15 mostra um gráfico de $g - (x_a g_a + x_b g_b)$ *contra* x_a. As composições de equilíbrio na região bifásica podem ser encontradas traçando-se uma reta tangente aos dois mínimos. As composições são determinadas como sendo

$$x_a^\alpha = 0{,}85 \qquad \text{e} \qquad x_a^\beta = 0{,}10$$

Qualquer composição de x_a entre esses valores diminui a energia de Gibbs com a separação do sistema em duas fases. A Figura E8.15 mostra que, para $x_a < 0{,}10$ ou $x_a > 0{,}85$, existe somente uma fase.

No Exemplo 8.14 obtivemos a composição em equilíbrio das duas fases líquidas igualando as fugacidades de cada um dos componentes. Neste exemplo, obtivemos a mesma resposta usando uma abordagem alternativa: a minimização da energia de Gibbs global do sistema. Em geral, podemos resolver problemas de equilíbrio em termodinâmica por essas duas maneiras. Por exemplo, veremos que ambas as abordagens são em geral utilizadas no cálculo do equilíbrio de reações químicas com reações múltiplas (Seção 9.7). Geralmente usamos a abordagem que nos seja de mais fácil implementação computacional. Que abordagem você adotaria, a do Exemplo 8.14 ou a do Exemplo 8.15? ◀

▶ EXEMPLO 8.16
Instabilidade no Exemplo 8.14

Aplique o critério de instabilidade intrínseca de uma única fase líquida para determinar a faixa de composição para a qual espontaneamente o sistema no Exemplo 8.14 se separa em duas fases.

SOLUÇÃO A condição de instabilidade é dada pela Equação (8.55):

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_a^2}\right)_{T,P} < 0 \qquad (8.55)$$

Novamente, vamos considerar o caso em que a não-idealidade é descrita pela equação de Margules com dois parâmetros, sendo os valores dos parâmetros dados no Exemplo 8.14. Podemos escrever a energia de Gibbs como dada pela Equação (E8.15B):

$$g = x_a g_a + x_b g_b + RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) + x_a x_b[A + B(x_a - x_b)] \qquad \text{(E8.16A)}$$

Derivando a Equação (E8.16A) duas vezes, temos

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_a^2}\right)_{T,P} = RT\left(\frac{1}{x_a} + \frac{1}{x_b}\right) - 2A + 6B(x_b - x_a) < 0 \qquad \text{(E8.16B)}$$

A resolução da Equação (E8.16B) mostra que o líquido é instável entre

$$0{,}225 < x_a < 0{,}706$$

Esta faixa de composição é mais estreita que a obtida no Exemplo 8.15 e corresponde aos pontos de inflexão na Figura E8.15. ◀

▶ 8.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO(α)–LÍQUIDO(β)–VAPOR: ELLV

Nesta seção, vamos estudar o caso em que três fases estão em equilíbrio: uma fase vapor e duas fases líquidas, α e β. Uma representação esquemática de um sistema com m componentes em equilíbrio líquido–líquido–vapor (ELLV) é mostrada na Figura 8.14. Como este comportamento pode ocorrer? Voltemos à mistura binária de a e b. Considere o caso em que temos um azeótropo no ELV e um equilíbrio líquido-líquido (ELL). Este caso corresponde a um azeótropo de mínimo em temperatura, no qual as interações entre moléculas iguais são mais fortes que as interações entre moléculas diferentes. A Figura 8.15*a* apresenta o diagrama de fases para o caso em que o azeótropo e a região de ELL estão claramente separados. Entretanto, quando a pressão do sistema diminui, os componentes podem se tornar voláteis antes que a temperatura consoluta superior seja alcançada.

A Figura 8.15*b* mostra um caso em que as curvas do ELV e do ELL se interceptam. São assinaladas três temperaturas. À temperatura mais baixa, T_{ELL}, três tipos diferentes de equilíbrio de fases são possíveis. Somente a fase líquida β está presente para baixos valores de x_a, enquanto somente a fase líquida α está presente para altos valores de x_a. Duas fases líquidas em equilíbrio estão presentes para composições intermediárias. As suas composições são dadas pela linha de amarração na Figura 8.15*b*. À temperatura T_{ELV}, somente a fase líquida β está presente para baixos valores de x_a, enquanto somente a fase líquida α está presente para altos valores de x_a. Entretanto, quando a concentração de x_a aumenta, uma fase líquida β-vapor aparece seguida de apenas uma fase vapor e depois uma fase líquida α-vapor. As composições nas duas regiões bifásicas são dadas por linhas de amarração apropriadas. À temperatura intermediária T_{ELLV}, novamente temos apenas uma fase líquida β presente para baixos valores de x_a, enquanto temos apenas uma fase líquida α presente para altos valores de x_a. Entretanto, para frações molares de x_a entre estas duas regiões de uma única fase, ambas as fases líquidas α e β podem coexistir junto com o vapor. A fase líquida β é dada pela composição à esquerda; a fase líquida α, pela composição à direita; e o vapor pelo ponto no centro, como ilustra o eixo x do diagrama. Assim, na região de composições intermediárias à temperatura T_{ELLV}, esse sistema binário apresenta ELLV. Diagramas de fases de ELLV mais complicados, em que a composição do vapor não fica entre as dos dois líquidos, também são observados. Você é capaz de identificar as fases e as composições presentes na Figura 8.15*b* para uma dada T e composição de um sistema? Você poderia conceber como seria o diagrama de fases Pxy?

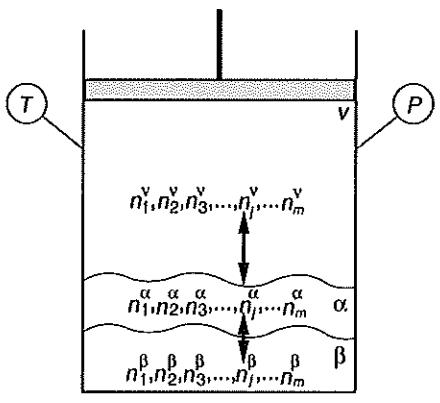


Figura 8.14 Representação esquemática do problema de ELLV para um sistema multicomponente.

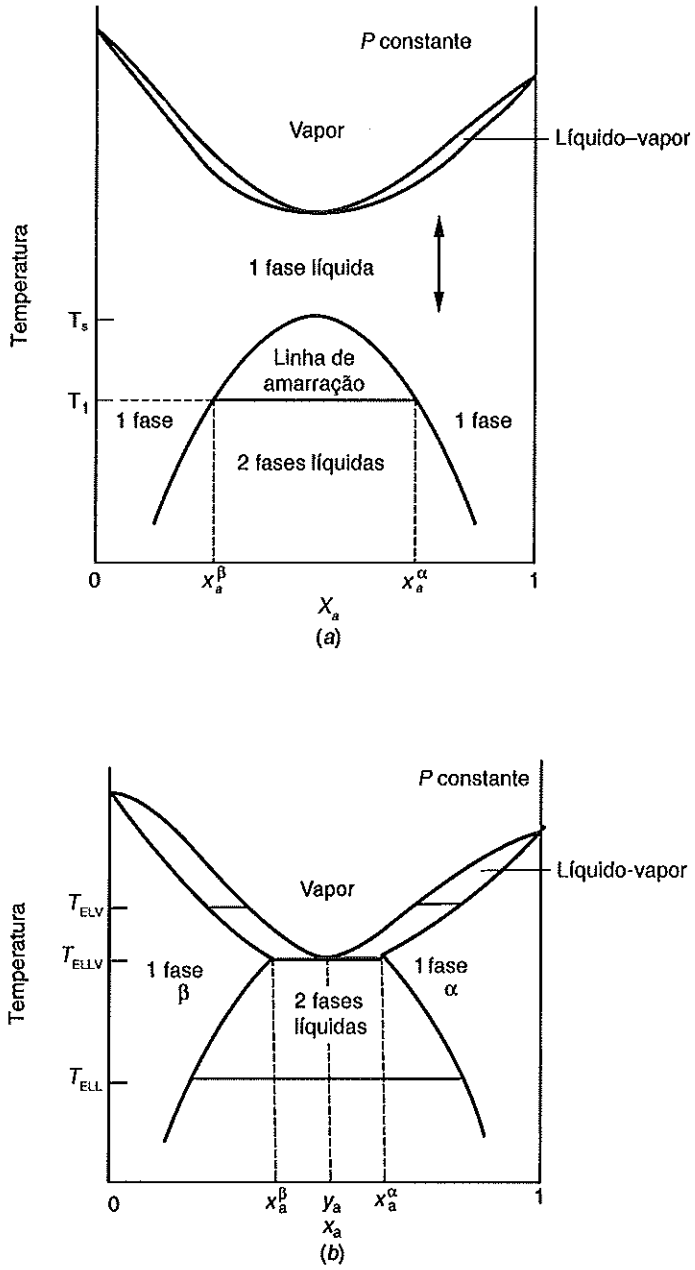


Figura 8.15 *(a)* Diagrama de fases apresentando um azeótropo e miscibilidade parcial. *(b)* Diagrama de fases apresentando ELLV.

Para calcular as composições de equilíbrio no ELLV, igualamos as fugacidades de cada componente:

$$\hat{f}_a^v = \hat{f}_a^\alpha = \hat{f}_a^\beta \tag{8.59}$$

e

$$\hat{f}_b^v = \hat{f}_b^\alpha = \hat{f}_b^\beta \tag{8.60}$$

Para resolver as Equações (8.59) e (8.60), precisamos de um modelo para g^E. Vamos exemplificar esta abordagem tomando a equação de Margules com um parâmetro; entretanto, a mesma metodologia pode ser aplicada a qualquer modelo da Tabela 7.1. Se estivermos a baixas pressões e a fase vapor for ideal, a Equação (8.59) pode ser escrita como

$$y_a P = x_a^\alpha \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_b^\alpha\right)^2\right] P_a^{\text{sat}} = x_a^\beta \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_b^\beta\right)^2\right] P_a^{\text{sat}} \tag{8.61}$$

Analogamente, para o componente b, temos

$$y_b P = x_b^\alpha \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^\alpha\right)^2\right] P_b^{\text{sat}} = x_b^\beta \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^\beta\right)^2\right] P_b^{\text{sat}} \tag{8.62}$$

Além disso, a soma das frações molares em cada fase tem que ser igual a 1, de modo que

$$y_a + y_b = 1 \tag{8.63}$$

$$x_a^\alpha + x_b^\alpha = 1 \tag{8.64}$$

e

$$x_a^\beta + x_b^\beta = 1 \tag{8.65}$$

As oito incógnitas — y_a, y_b, x_a^α, x_b^α, x_a^β, x_b^β, P e T — estão relacionadas por sete equações, Equações (8.61) a (8.65). Assim, a especificação de qualquer uma dessas variáveis fixa as outras sete e fixa o estado do sistema. A mesma conclusão também pode ser obtida aplicando-se a regra das fases de Gibbs [veja Equação (1.19) e o Exemplo 6.14]. No caso geral de m componentes mostrado na Figura 8.14, $m - 1$ variáveis têm que ser especificadas.

▶ EXEMPLO 8.17
Cálculo de Composição no ELLV

Uma mistura apresenta equilíbrio líquido–líquido–vapor, a 300 K. A energia de Gibbs em excesso é descrita pela equação de Margules com um parâmetro, com $A = 6235$ [J/mol]. Determine a composição das três fases e a pressão total. As pressões de saturação são dadas por $P_a^{\text{sat}} = 100$ [kPa] e $P_b^{\text{sat}} = 50$ [kPa].

SOLUÇÃO Vamos começar por obter a composição das duas fases líquidas a 300 K. Podemos usar tanto a abordagem do Exemplo 8.14 quanto a do Exemplo 8.15. Usando a primeira abordagem, igualamos as fugacidades de a e b nas fases líquidas. Em analogia com as Equações (E8.14C) e (E8.14D), a condição de igualdade entre as fugacidades da fase líquida e a utilização da equação de Margules com um parâmetro fornece

$$x_a^\alpha \exp\left[\frac{A}{RT}\left(1 - x_a^\alpha\right)^2\right] = x_a^\beta \exp\left[\frac{A}{RT}\left(1 - x_a^\beta\right)^2\right] \tag{E8.17A}$$

e

$$\left(1 - x_a^\alpha\right) \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^\alpha\right)^2\right] = \left(1 - x_a^\beta\right) \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^\beta\right)^2\right] \tag{E8.17B}$$

Como o valor do parâmetro A é conhecido, as duas Equações (E8.17A) e (E8.17B) apresentam duas incógnitas, x_a^α e x_a^β. Mais uma vez, é útil termos uma idéia de onde se localiza a solução para essas equações não-lineares, evitando, assim, a obtenção da solução trivial $x_a^\alpha = x_a^\beta$. A Figura E8.17 mostra os grá-

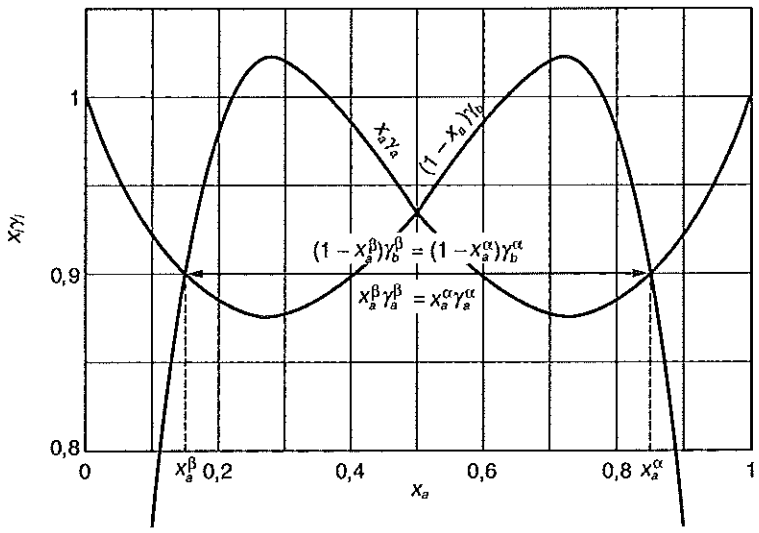


Figura E8.17 Valores de $x_a\gamma_a$ e $(1 - x_a)\gamma_b$ *contra* x_a para o Exemplo 8.17.

ficos de $x_a\gamma_a$ e $(1 - x_a)\gamma_b$ *contra* x_a. A solução ocorre nas duas composições de x_a em que as Equações (E8.17A) e (E8.17B) são simultaneamente satisfeitas. Neste caso, ambas as soluções $x_a\gamma_a$ e $(1 - x_a)\gamma_b$ ocorrem ao mesmo valor, como indica a figura.

Na Figura E8.17, podemos verificar que o gráfico de $x_a\gamma_a$ é uma imagem especular de $(1 - x_a)\gamma_b$. Este resultado não surpreende, uma vez que o modelo de coeficiente de atividade é simétrico. Podemos usar esta característica para formular uma solução alternativa para as Equações (E8.16A) e (E8.16B). Como os coeficientes de atividade são simétricos, por inspeção da Figura E8.17 verificamos que temos que ter $x_a^\alpha = 1 - x_a^\beta$. Assim, a Equação (E8.17A) torna-se

$$x_a^\alpha \exp\left[\frac{A}{RT}\left(1 - x_a^\alpha\right)^2\right] = \left(1 - x_a^\alpha\right) \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^\alpha\right)^2\right] \tag{E8.17C}$$

Reescrevendo a Equação (E8.17C), obtemos

$$\ln\left(\frac{x_a^\alpha}{1 - x_a^\alpha}\right) = \frac{A}{RT}\left(2x_a^\alpha - 1\right) \tag{E8.17D}$$

As Equações (E8.17C) e (E8.17D) são válidas somente para a equação simétrica de Margules com um parâmetro. Resolvendo a Equação (E8.17D) ou as Equações (E8.17A) e (E8.17B), temos:

$$x_a^\alpha = 0{,}855 \quad \text{e} \quad x_a^\beta = 0{,}145$$

Para encontrar a pressão, somamos as Equações (8.61) e (8.62):

$$P = x_a^\alpha \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_b^\alpha\right)^2\right] P_a^{\text{sat}} + x_b^\alpha \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_a^\alpha\right)^2\right] P_b^{\text{sat}} = 135\,[\text{kPa}]$$

Finalmente, resolvendo a Equação 8.61, obtemos

$$y_a = \frac{x_a^\alpha \exp\left[\frac{A}{RT}\left(x_b^\alpha\right)^2\right] P_a^{\text{sat}}}{P} = 0{,}667$$ ◀

▶ 8.4 EQUILÍBRIO SÓLIDO–LÍQUIDO E SÓLIDO–SÓLIDO: ESL E ESS

Vamos estudar agora o caso do equilíbrio sólido–líquido (ESL), do equilíbrio sólido–sólido (ESS) e do equilíbrio sólido–sólido–líquido (ESSL). Um sólido em equilíbrio com um líquido pode estar em duas formas: (1) um sólido puro, que é imiscível com outras substâncias, e (2) uma solução sólida que, como no caso das soluções líquidas, contém mais de um componente. Sólidos cristalinos apresentam uma estrutura geométrica de rede bem definida. Enquanto a miscibilidade parcial em um sistema líquido depende somente da força relativa entre as interações intermoleculares de moléculas iguais e as interações intermoleculares de espécies diferentes, a capacidade dos sólidos de formar misturas depende principalmente da facilidade com que um átomo se ajusta à estrutura de rede de uma outra espécie química. Assim, a miscibilidade em fase sólida só ocorre completamente quando as espécies químicas forem aproximadamente do mesmo tamanho, tiverem a mesma estrutura cristalina e apresentarem eletronegatividades e valências semelhantes. Vamos estudar primeiramente os sólidos puros e posteriormente abordaremos as soluções sólidas.

Sólidos Puros

Vamos considerar em primeiro lugar um sólido puro em equilíbrio com uma mistura líquida. A Figura 8.16 mostra dois diagramas de fases típicos para sistemas binários de *a* e *b*. Em ambos os casos, é mostrado o equilíbrio entre as fases sólidas puras imiscíveis e a fase líquida completamente miscível. A Figura 8.16*a* mostra um diagrama de fases em que somente sólidos de *a* puro ou de *b* puro são estáveis. O diagrama de fases mostra três regiões bifásicas, sólido *a*–sólido *b*, sólido *b*–líquido e sólido *a*–líquido. Em cada uma das regiões bifásicas, as composições de equilíbrio, a uma determinada temperatura, são determinadas de maneira semelhante à dos diagramas de fases discutidos anteriormente. De forma análoga, a quantidade presente em cada fase pode ser determinada pela regra da alavanca. A temperaturas elevadas (veja Figura 8.16*a*), o sistema binário apresenta uma única fase líquida. É possível observar que o ponto de congelamento de um sólido puro diminui quando se adiciona um pouco de um segundo componente no sistema. Veremos em breve o porquê de esse fato

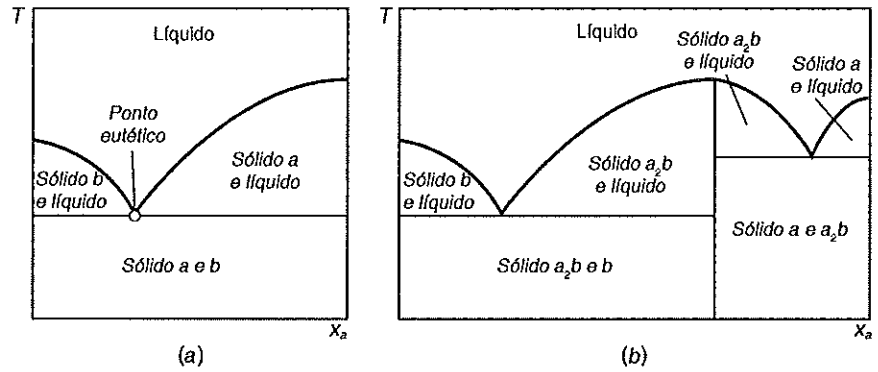


Figura 8.16 ESL para o caso de sólidos puros imiscíveis. (*a*) Solução binária de *a* e *b*; (b) formação de um composto a_2b.

ocorrer. Assim, quando *a* e *b* são misturados, uma fase líquida pode existir em uma temperatura mais baixa que o ponto de congelamento de cada um dos sólidos puros. A menor temperatura possível em que existe somente uma fase líquida é chamada de **ponto eutético**. O ponto eutético, assinalado na Figura 8.16*a*, é o ponto em que a curva de equilíbrio do líquido para o binário sólido *b*–líquido intercepta a curva do binário sólido *a*–líquido. À temperatura eutética temos ESSL, três fases coexistindo em equilíbrio (sólido *a*, sólido *b* e líquido), análogo ao caso do ELLV descrito na Seção 8.3. Nesse ponto o sistema binário está completamente especificado, de modo que todas as suas propriedades estão fixadas.

O diagrama de fases da Figura 8.16*b* ilustra o caso em que se forma um composto sólido de estequiometria a_2b. Suas características são semelhantes àquelas da Figura 8.16*a*, mas agora existem cinco regiões bifásicas: sólido *a*–sólido a_2b, sólido a_2b–sólido *b*, sólido *b*–líquido, sólido a_2b–líquido e sólido *a*–líquido. Além disso, existem duas composições em que três fases podem existir em ESSL: sólido *a*–sólido a_2b–líquido e sólido a_2b–sólido *b*–líquido. A primeira região de três fases ocorre a uma temperatura mais baixa que a segunda. Embora o diagrama de fases da Figura 8.16*b* possa assustar à primeira vista, podemos considerá-lo dois diagramas justapostos com único ponto eutético, semelhantes ao diagrama da Figura 8.16*a*.

Na verdade, muitas misturas binárias formam mais do que dois compostos; portanto, justaposições adicionais, do mesmo tipo mostrado na Figura 8.16*b*, estão presentes nos seus diagramas de fases. A Figura 8.17 mostra o diagrama de fases sólido–líquido de uma mistura binária de cobre e ítrio. Neste sistema, existem quatro fases (γ, δ, ϵ e ζ), formadas por compostos, além do Cu puro e duas fases de Y puro (α e β). Você seria capaz de identificar a

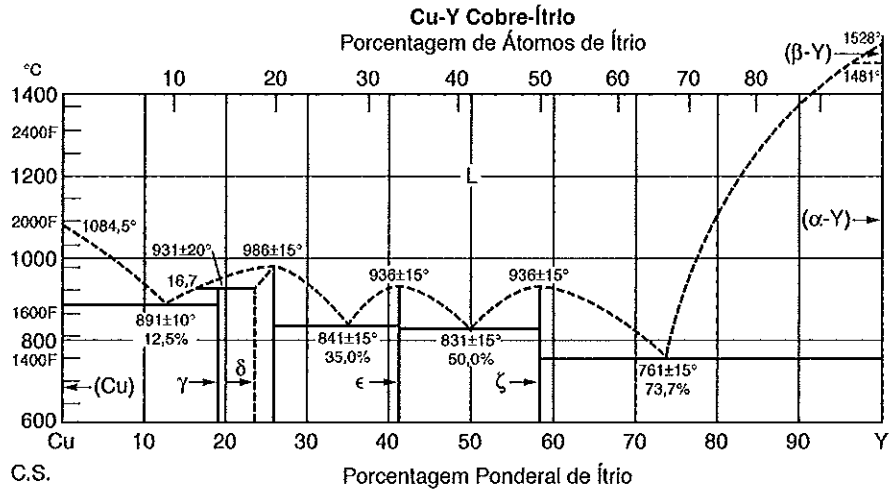


Figura 8.17 Diagrama de fases do sistema binário Cu–Y. [De T. Lyman et al., *Metals Handbook, Metalography, Structures, and Phase Diagrams*, 8th ed. (Vol. 8) (Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973).] Cortesia da ASM International.

estequiometria de cada um dos compostos? As três fases — δ, ϵ e ζ — têm pontos de fusão bem definidos; diz-se que tais compostos têm pontos de fusão **congruentes.** Entretanto, a fase γ não é estável em todas as temperaturas até atingir um ponto de fusão bem definido; na verdade ela se dissocia em um líquido e na fase sólida δ acima de aproximadamente 931°C. Tal composto apresenta o denominado ponto de fusão **incongruente** e o estado em que ela se dissocia é chamado de ponto **peritético.** Diagramas de fases mais complexos também são observados em sistemas que contêm sólidos puros. Por exemplo, a fase líquida pode ser apenas parcialmente miscível.

Vamos estudar agora como construir esses tipos de diagramas de fases a partir de dados de propriedades termodinâmicas. O critério para o componente i em equilíbrio sólido–líquido é

$$\hat{f}_i^s = \hat{f}_i^l \tag{8.66}$$

Entretanto, se a fase sólida for constituída somente do componente i puro podemos substituir a fugacidade do componente i sólido na mistura pela fugacidade do componente i puro. Escolhendo o estado de referência de Lewis/Randall para o líquido, obtemos:

$$f_i^s = x_i \gamma_i f_i^l \tag{8.67}$$

A Equação (8.67) pode ser reescrita como

$$x_i \gamma_i = \frac{f_i^s}{f_i^l} \tag{8.68}$$

Entretanto, podemos relacionar o lado direito da Equação (8.68) com a definição de fugacidade para uma substância pura:

$$g_i^s - g_i^l = RT \ln \frac{f_i^s}{f_i^l} \tag{8.69}$$

O termo do lado esquerdo da Equação (8.69) é igual à energia de Gibbs de fusão, Δg_{fus}. Substituindo na Equação (8.67) e rearrumando, temos:

$$\ln[x_i \gamma_i] = \frac{\Delta g_{fus}}{RT} = \frac{\Delta h_{fus}}{RT} - \frac{\Delta s_{fus}}{R} \tag{8.70}$$

Em geral conhecemos a entalpia (calor) e a entropia de fusão em uma determinada temperatura — a temperatura normal de fusão, T_f. Portanto, precisamos construir um caminho termodinâmico para encontrar a entalpia e a entropia de fusão a qualquer T. A Figura 8.18 ilustra um caminho para o cálculo de Δh_{fus}. Somando as três etapas, obtemos

$$\Delta h_{fus,T} = \int_T^{T_f} c_p^l dT + \Delta h_{fus,T_f} + \int_{T_f}^{T} c_p^s dT = \Delta h_{fus,T_f} + \int_{T_f}^{T} \Delta c_p^{sl} dT \tag{8.71}$$

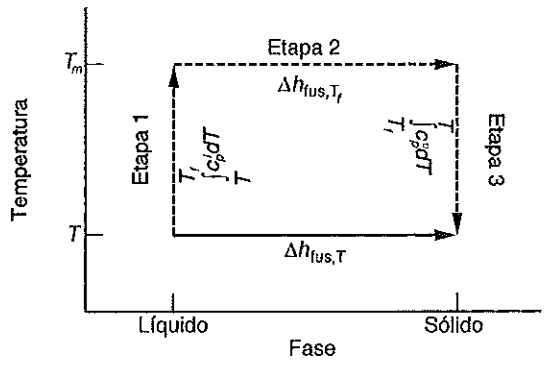


Figura 8.18 Caminho para o cálculo de Δh_{fus} a uma temperatura T a partir de dados disponíveis a T_f. Δs_{fus} é calculado por meio de um caminho semelhante.

onde utilizamos a seguinte definição:

$$\Delta c_P^{sl} = c_P^s - c_P^l \tag{8.72}$$

A entropia de fusão pode ser determinada pelo mesmo procedimento:

$$\Delta s_{\text{fus},T} = \int_T^{T_f} \frac{c_P^l}{T} dT + \Delta s_{\text{fus},T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{c_P^s}{T} dT = \Delta s_{\text{fus},T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{\Delta c_P^{sl}}{T} dT \tag{8.73}$$

Uma vez que $\Delta g_{\text{fus}} = 0$ à temperatura de fusão, podemos reescrever a Equação (8.73) como

$$\Delta s_{\text{fus},T} = \frac{\Delta h_{\text{fus},T_f}}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{\Delta c_P^{sl}}{T} dT \tag{8.74}$$

Finalmente, a substituição das Equações (8.71) e (8.74) na Equação (8.70) fornece

$$\ln[x_i \gamma_i] = \frac{\Delta h_{\text{fus},T_f}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right] - \frac{1}{R}\int_{T_f}^{T} \frac{\Delta c_P^{sl}}{T} dT + \frac{1}{RT}\int_{T_f}^{T} \Delta c_P^{sl} dT \tag{8.75}$$

Se Δc_P^{sl} for constante, a Equação (8.75) torna-se

$$\ln[x_i \gamma_i] = \frac{\Delta h_{\text{fus},T_f}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right] + \frac{\Delta c_P^{sl}}{R}\left[1 - \frac{T_f}{T} - \ln\left(\frac{T}{T_f}\right)\right] \tag{8.76}$$

Soluções Sólidas

Também é possível sólidos formarem soluções nas quais eles se misturam de maneira similar a um líquido. Considere um sólido inicialmente constituído de *a* puro ao qual o componente *b* é adicionado. Uma solução sólida se forma se a estrutura cristalina permanecer a mesma após a adição de *b*. Existem duas maneiras de se formar uma solução sólida. Em uma solução sólida **substitucional**, o componente *b* ocupa os locais da rede em que se situava o componente *a*. Contanto que o cristal possa acomodar *b* sem alterar sua estrutura básica, uma solução sólida será formada. Por outro lado, uma solução sólida **intersticial** se forma quando o componente *b* se localiza em espaços intersticiais entre os locais da rede em que *a* está situado. Esses espaços não fazem parte da estrutura cristalina. Neste caso, *b* será muito pouco solúvel em *a*.

Dois exemplos de diagramas de fases de soluções sólidas binárias com líquidos são mostrados na Figura 8.19. A Figura 8.19*a* mostra um diagrama de fases de uma solução sólida no qual *a* e *b* são miscíveis em todas as proporções. É semelhante ao tipo de diagrama mostrado na Figura 8.4 para o ELV. Sólidos que formam soluções completamente miscíveis também podem mostrar comportamento azeotrópico análogo ao comportamento mostrado na Figura 8.8. O molibdênio e o tungstênio apresentam o tipo de diagrama de fases mostrado na

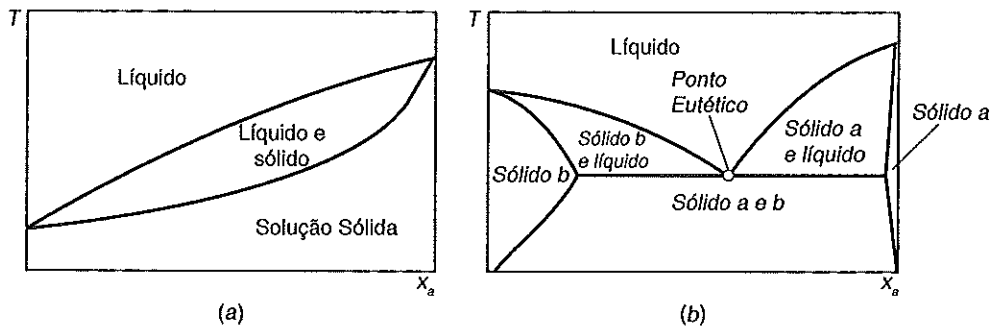


Figura 8.19 ESL apresentando soluções sólidas. (*a*) Uma solução sólida é miscível em todas as proporções; (*b*) uma solução sólida parcialmente miscível.

Figura 8.19*a*. Uma solução sólida pode se misturar em qualquer proporção desde que seus componentes tenham tamanhos parecidos (com distâncias entre os vizinhos mais próximos de 2,72 Å e 2,73 Å), sejam quimicamente semelhantes (ambos do Grupo VIb da tabela periódica) e ambos formem redes cristalinas cúbicas de corpo centrado. Em geral, um sistema binário tem que ter essas características para ser completamente miscível; porém, sistemas binários com essas características são relativamente raros. Portanto, a maioria das soluções sólidas é apenas parcialmente miscível. A Figura 8.19*b* mostra o diagrama de fases para uma mistura binária na qual cada sólido é parcialmente miscível no outro. Esse diagrama é análogo ao da Figura 8.15*b* para solução sólido–líquida. Além das fases referentes aos sólidos puros na Figura 8.16*a*, regiões de uma única fase são encontradas para o sólido *a* parcialmente miscível e o sólido *b* parcialmente miscível. Entretanto, só uma quantidade limitada de *b* se dissolverá em *a* e só uma quantidade limitada de *a* em *b*. Alumínio e silício apresentam um diagrama de fases semelhante ao mostrado na Figura 8.19*b*.

Para o caso de uma solução sólida, temos que determinar a composição do sólido, X_i, e o coeficiente de atividade no sólido, Γ_i. Neste caso, a Equação (8.66) torna-se

$$X_i\Gamma_i f_i^s = x_i\gamma_i f_i^l \tag{8.77}$$

Rearranjando a Equação (8.77), temos

$$\frac{x_i\gamma_i}{X_i\Gamma_i} = \frac{f_i^s}{f_i^l} \tag{8.78}$$

Podemos reescrever o lado direito da Equação (8.78) seguindo o mesmo desenvolvimento anterior para o caso de substâncias puras:

$$\ln\left[\frac{x_i\gamma_i}{X_i\Gamma_i}\right] = \frac{\Delta h_{\text{fus},T_f}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right] - \frac{1}{R}\int_{T_f}^{T}\frac{\Delta c_P^{sl}}{T}\mathrm{d}T + \frac{1}{RT}\int_{T_f}^{T}\Delta c_P^{sl}\mathrm{d}T \tag{8.79}$$

Se Δc_P for constante, a Equação (8.79) se torna

$$\ln\left[\frac{x_i\gamma_i}{X_i\Gamma_i}\right] = \frac{\Delta h_{\text{fus},T_f}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right] + \frac{\Delta c_P^{sl}}{R}\left[1 - \frac{T_f}{T} - \ln\left(\frac{T}{T_f}\right)\right] \tag{8.80}$$

Podemos relacionar o diagrama de fases dessas misturas binárias com a energia de Gibbs de cada fase. A Figura 8.20 apresenta os gráficos da energia de Gibbs da fase sólida, $g_{\text{sólida}}$, e da fase líquida, $g_{\text{líquida}}$, para uma solução sólida completamente miscível (Figura 8.20*a*) e para uma solução sólida parcialmente miscível (Figura 8.20*b*). O diagrama de fases correspondente é mostrado abaixo do gráfico da energia de Gibbs. As curvas da energia de Gibbs na Figura 8.20*a* correspondem à temperatura T_1 no diagrama de fases, entre as temperaturas de fusão dos dois sólidos puros. Para baixos valores de x_a, dominam os efeitos em energia e a energia de Gibbs do sólido é menor que a energia de Gibbs do líquido. De maneira oposta, para valores altos de x_a a energia de Gibbs do líquido é menor. O diagrama de fases resultante apresenta três regiões. Em baixas concentrações do componente *a*, o sólido tem uma energia de Gibbs menor, sendo favorecido no equilíbrio. Em altas concentrações de *a* o líquido é favorecido. Entre os mínimos da energia de Gibbs podemos traçar uma reta tangente, como mostra a Figura 8.20*a*. A energia de Gibbs para frações molares entre os dois mínimos pode ser diminuída se o sistema se separar em duas fases, do mesmo modo que foi explicado em nossa discussão para duas fases líquidas na Figura 7.10 ou no equilíbrio líquido–vapor na Figura 8.6. Neste caso, temos equilíbrio sólido–líquido, com a composição em cada fase determinada pela fração molar em que a reta tangente toca as duas curvas.

A Figura 8.20*b* mostra o caso em que os sólidos são apenas parcialmente miscíveis. Neste caso, vemos que a energia de Gibbs da fase sólida aumenta drasticamente quando a sua rede não puder mais acomodar o outro componente. O digrama da energia de Gibbs está traçado para a temperatura T_2 do diagrama de fases localizado abaixo, que corresponde a uma temperatura mais baixa que a temperatura de fusão dos dois componentes puros. Neste caso, podem ser traçadas duas retas tangentes entre os três mínimos da energia de Gibbs. Em composições entre aquelas em que quaisquer das retas tangentes tocam as duas curvas, a energia

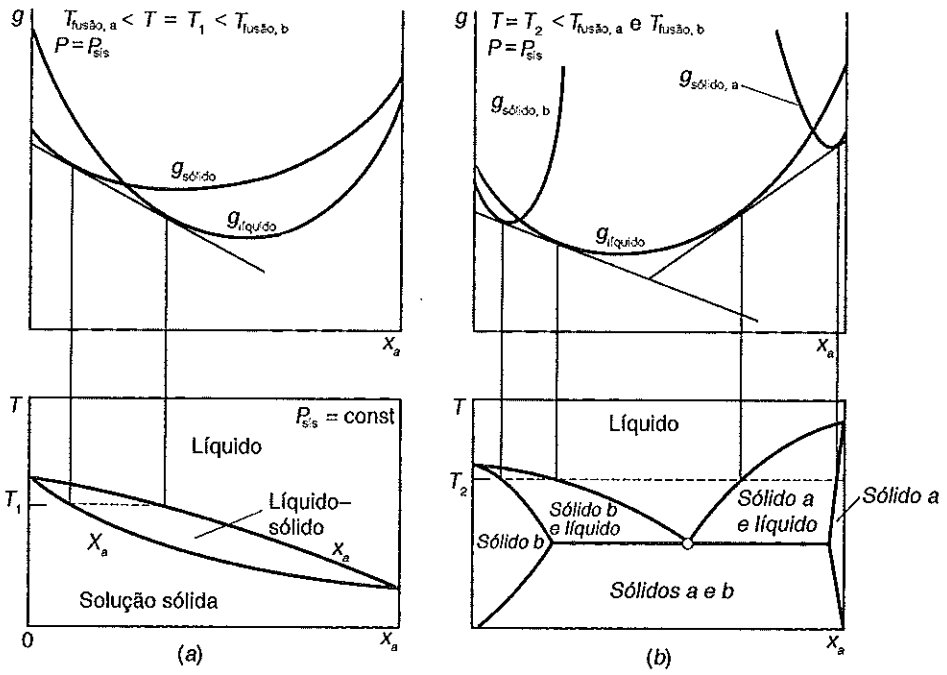


Figura 8.20 ESL com soluções sólidas. Os gráficos das energias de Gibbs das fases sólida e líquida são mostrados na parte superior; os diagramas de fases são mostrados na parte inferior. (*a*) Uma solução sólida é miscível em todas as proporções; (*b*) uma solução sólida parcialmente miscível.

de Gibbs é minimizada pela formação de duas fases. As fases correspondentes são mostradas no diagrama de fases na parte inferior da figura.

▶ 8.5 PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Nesta seção, vamos estudar os efeitos sobre as propriedades de um líquido puro quando uma quantidade pequena do soluto é adicionada. Quando a mistura forma uma solução ideal, a variação dessas propriedades só depende da quantidade de soluto presente, e não da natureza química do soluto. Tais propriedades, denominadas **propriedades coligativas**, incluem a elevação do ponto de ebulição, a diminuição do ponto de congelamento e a pressão osmótica.

Sabe-se que, quando especificamos a pressão de um sistema, a temperatura na qual o componente *a puro* entra em ebulição é fixada. Por exemplo, o ponto de ebulição normal de uma substância, a temperatura na qual uma substância pura entra em ebulição à pressão de 1 atm, é bem definido. O estado desse sistema é mostrado esquematicamente como sistema I no lado esquerdo da Figura 8.21. Consideremos agora a presença de um soluto praticamente não-volátil, o componente *b* em uma fase líquida constituída principalmente do solvente *a*, como mostra o sistema II no lado direito da Figura 8.21. O sistema II está à mesma pressão que o sistema I. Observa-se que é sempre necessária uma temperatura mais alta para *a* entrar em ebulição no sistema II do que no sistema I. Este fenômeno é denominado **elevação do ponto de ebulição**. Analogamente, se adicionarmos uma pequena quantidade de soluto *b* a uma solução líquida, o sólido *a* congelará a uma temperatura mais baixa que o ponto de congelamento do líquido puro. A adição do soluto provoca o abaixamento do ponto de congelamento.

Vamos primeiramente examinar de forma qualitativa esses fenômenos, em termos do comportamento de uma solução ideal; posteriormente, vamos utilizar o conceito de equilíbrio de fases para quantificar esses fenômenos tanto para uma solução não-ideal quanto para uma solução ideal. Para entender por que o ponto de ebulição se eleva, podemos aplicar os princípios do equilíbrio de fases que acabamos de desenvolver. Vamos comparar o sistema I, que contém *a* puro, com o sistema II, que está à mesma pressão mas contém *b* diluído no líquido. No sistema I, a pressão do sistema é, por definição, a pressão de saturação, ou seja,

$$\left(P_a^{\text{sat}}\right)^{\text{I}} = P \tag{8.81}$$

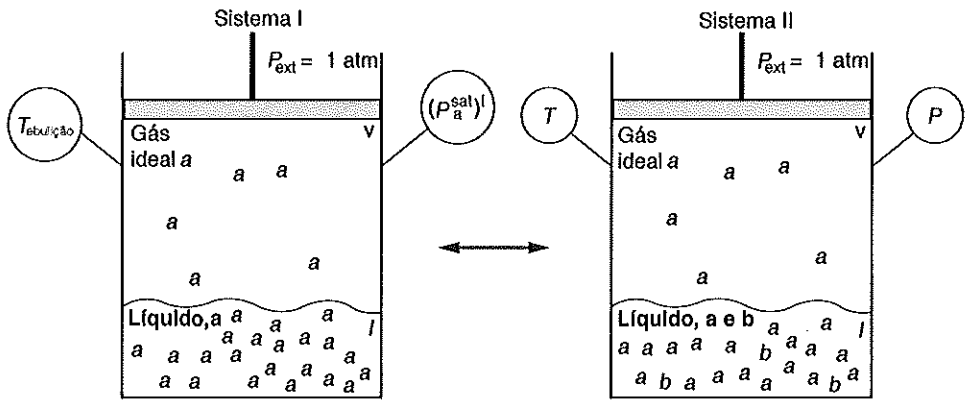


Figura 8.21 Ilustração do ponto de ebulição de um componente *a* puro (à *esquerda*) e do componente *a* na presença do soluto não-volátil *b* (à *direita*).

A seguir, vamos examinar os critérios de equilíbrio para o componente *a* no sistema II. A baixas pressões e para o soluto suficientemente diluído, a lei de Raoult se aplica:

$$y_a P = x_a \left(P_a^{sat}\right)^{II} \tag{8.82}$$

Entretanto, uma vez que o soluto não é volátil, a fração molar de *a* no vapor é aproximadamente 1. Assim, a Equação (8.82) pode ser escrita como

$$\left(P_a^{sat}\right)^{II} = \frac{P}{x_a} \tag{8.83}$$

Comparando as Equações (8.81) e (8.83), concluímos que $(P_a^{sat})^{II} > (P_a^{sat})^{I}$, uma vez que $x_a < 1$. Como a pressão de saturação de *a* no sistema II é maior do que no sistema I, a temperatura de ebulição também será maior.

Alternativamente, podemos estudar as propriedades coligativas da substância *a* em termos do seu potencial químico. O estado em que um líquido e um vapor ou um líquido e um sólido estão em equilíbrio é determinado quando o potencial químico em cada fase for igual. O potencial químico de uma substância pura é igual à sua energia de Gibbs molar. Vamos admitir primeiramente que *b* esteja diluído e que temos uma solução ideal. Vamos desconsiderar esteja hipótese em breve. Vimos que a energia de Gibbs quantifica o intercâmbio entre a estabilidade de uma fase em termos de energia, por um lado, e o aumento da aleatoriedade, por outro. Podemos comparar esses dois efeitos para o caso de um líquido puro *versus* o caso de uma solução ideal diluída, à qual uma pequena quantidade de soluto foi adicionada. Como todas as interações intermoleculares são iguais, as interações em termos de energia em uma solução diluída são idênticas às de um líquido puro; assim, as interações em termos de energia não afetarão as trocas entre o líquido e o vapor no ponto de ebulição ou entre o líquido e o sólido no ponto de congelamento. Por outro lado, a entropia de um líquido diluído é maior do que a de um líquido puro, pois a presença do soluto fornece muitas mais configurações possíveis. O efeito da entropia torna-se mais importante com o aumento da *T*. Uma vez que a diferença de entropia entre o vapor e o líquido diluído foi reduzida em relação àquela do vapor e do líquido puro, necessita-se de uma temperatura mais alta para que a fase vapor, mais entrópica, possa equilibrar, em termos de energia, a solução líquida diluída e o ponto de ebulição de *a* aumenta. Analogamente, necessita-se de uma temperatura mais baixa para se equilibrar o aumento de entropia do líquido diluído em prol da estabilidade em termos de energia de um sólido e, assim, o ponto de congelamento baixa.

Podemos estudar o efeito de passarmos da substância pura *a* para *a* em uma mistura examinando quantitativamente o efeito da adição da substância *b* no potencial químico de *a* em fase líquida. Aplicando-se a definição de fugacidade, a diferença de potencial químico de *a* na mistura e no líquido puro *a* pode ser escrita como:

$$\mu_a - g_a = RT \ln \frac{\hat{f}_a^{ideal}}{f_a} = RT \ln x_a \tag{8.84}$$

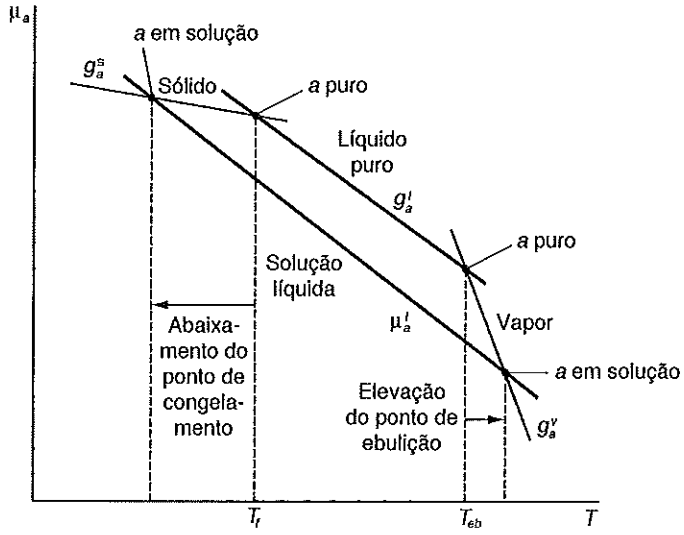


Figura 8.22 Gráfico do potencial químico da substância *a* pura e em uma solução líquida em função da temperatura. A alteração do ponto em que a energia de Gibbs do líquido intercepta a energia do sólido e do vapor dá origem ao abaixamento do ponto de congelamento e à elevação do ponto de ebulição.

na qual foi usada a definição de uma solução ideal, Equação (7.68). Como o logaritmo da fração molar é sempre um número negativo, a Equação (8.84) indica que o potencial químico de *a* na solução diluída é sempre menor que a energia de Gibbs molar do componente puro.

A Figura 8.22 mostra um gráfico do potencial químico da substância *a* nas fases sólida, líquida e vapor. São apresentados os potenciais químicos das fases sólida e vapor para a substância *a* pura, enquanto os potenciais químicos de *a* pura e *a* em uma solução diluída são mostrados para a fase líquida. Observa-se que o potencial químico de *a* em uma solução diluída é menor que no líquido puro, como indica a Equação (8.84). O equilíbrio de fases ocorre quando as curvas que representam o potencial químico em duas fases se interceptam, como assinala a figura. Os pontos de congelamento (fusão) e de ebulição da substância pura *a* são simbolizados por T_f e T_{eb}, respectivamente. Pode-se observar que o deslocamento do potencial químico de *a* em solução leva a um ponto de congelamento mais baixo e a um ponto de ebulição mais alto. Portanto, a diminuição do potencial químico do líquido *a* em solução em relação ao respectivo valor da substância pura pode ser vista como o fator responsável pela existência das propriedades coligativas — abaixamento do ponto de congelamento e elevação do ponto de ebulição.

Vamos quantificar agora a elevação do ponto de ebulição da substância pura *i* quando um soluto é adicionado ao líquido. Se a fase vapor contiver somente a substância pura *i*, podemos escrever a fugacidade do vapor em termos da fugacidade da substância pura. Escolhendo o estado de referência de Lewis/Randall para o líquido, obtemos

$$f_i^v = x_i \gamma_i f_i^l \tag{8.85}$$

A Equação (8.85) é idêntica à Equação (8.67), a não ser pelo fato de que a substância pura em fase vapor aparece no lugar da substância pura em fase sólida. Assim, por analogia com o desenvolvimento da Equação (8.76) para os sólidos, podemos observar que

$$\ln[x_i \gamma_i] = \frac{\Delta h_{\text{vap},T_{eb}}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}}\right] + \frac{\Delta c_P^{vl}}{R}\left[1 - \frac{T_{eb}}{T} - \ln\left(\frac{T}{T_{eb}}\right)\right] \tag{8.86}$$

em que $\Delta c_P^{vl} = c_P^v - c_P^l$ é considerado constante.

Vamos agora aplicar o resultado geral dado pela Equação (8.86) ao sistema mostrado na Figura 8.21. Admitindo-se que o soluto *b* está suficientemente diluído para que o líquido

possa ser tratado como uma solução ideal e que a elevação do ponto de ebulição é pequena, a Equação (8.86) torna-se

$$\ln(x_a) = \ln(1 - x_b) = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eb}}\right] \tag{8.87}$$

Como a fração molar de b é pequena, podemos escrever $\ln(1 - x_b) \approx -x_b$. Após um rearranjo, a elevação do ponto de ebulição é dada por

$$T - T_{eb} \approx \frac{RT_{eb}^2}{\Delta h_{\text{vap}}} x_b \tag{8.88}$$

A elevação do ponto de ebulição descrita pela Equação (8.88) só depende das propriedades de a; é independente da natureza química de b, dependendo somente da quantidade de b presente. Por outro lado, caso exista quantidade suficiente de b para que o líquido não seja ideal, temos que considerar a atividade do componente a na solução. Para esse caso, podemos aproximar a Equação (8.86) como

$$T - T_{eb} \approx \frac{RT_{eb}^2}{\Delta h_{\text{vap}}} \gamma_a x_b \tag{8.89}$$

A Equação (8.89) pode ser reescrita como

$$\gamma_a = \frac{\Delta T \Delta h_{\text{vap}}}{RT_{eb}^2 x_b} \tag{8.90}$$

onde $\Delta T = T - T_{\text{eb}}$, a Equação (8.90) pode ser usada para a determinação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade. Como o valor da entalpia de vaporização é em geral disponível, podemos usar a Equação (8.90) para calcular o coeficiente de atividade do soluto utilizando medidas da elevação do ponto de ebulição. Podemos assim usar esse valor para calcular os parâmetros de um modelo para g^E.

Uma análise semelhante pode ser aplicada para o **abaixamento do ponto de congelamento**. Se considerarmos uma solução ideal nas proximidades do ponto de fusão, podemos aproximar a Equação (8.76) por

$$\ln[x_a] = \frac{\Delta h_{\text{fus},T_f}}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right] \tag{8.91}$$

Novamente, para uma pequena quantidade de b, temos que $\ln(1 - x_b) \approx -x_b$. Assim, podemos reescrever a Equação (8.91) para obter o abaixamento do ponto de congelamento de a para uma determinada fração molar de b:

$$T - T_f = \frac{x_b RT_f^2}{\Delta h_{\text{fus},T_f}} \tag{8.92}$$

Caso exista soluto suficiente para termos uma solução não-ideal, podemos resolver a Equação (8.76) para o coeficiente de atividade de a em termos de grandezas experimentalmente mensuráveis:

$$\gamma_a = \frac{\Delta T \Delta h_{\text{fus},T_f}}{RT_f^2 x_b} \tag{8.93}$$

onde $\Delta T = T - T_f$. Podemos, assim, usar a Equação (8.93) para encontrar o coeficiente de atividade de a. Este dado nos permite ajustar os parâmetros de um modelo de g^E.

A **pressão osmótica** é um terceiro tipo comum de propriedade coligativa. A osmose é o transporte de um solvente puro para uma solução através de uma membrana semipermeável. A membrana possibilita a passagem do solvente, mas impede o fluxo do soluto. A Figura 8.23 mostra o estado de equilíbrio a partir do qual podemos calcular a pressão osmótica. Um compartimento contém o solvente puro a, enquanto uma solução líquida diluída do solvente a e do soluto b encontra-se no outro lado. Esses dois compartimentos estão separados por uma membrana semipermeável que permite passagem do componente a mas não do com-

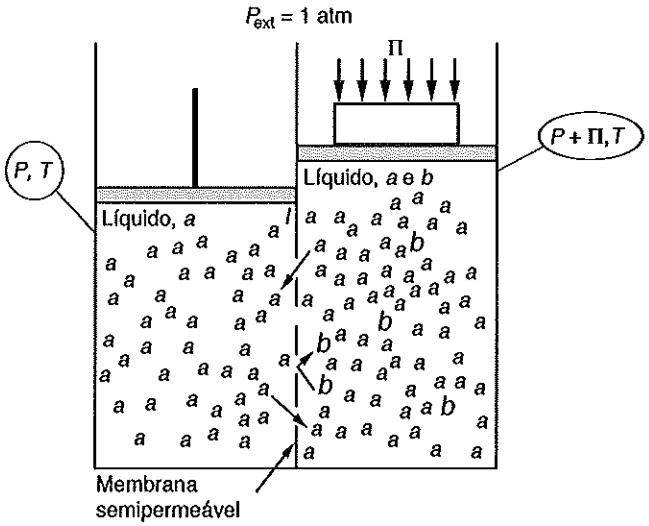


Figura 8.23 Ilustração da pressão osmótica em equilíbrio. A diferença de pressão entre a solução líquida diluída à direita e a substância pura a à esquerda é dada pela pressão osmótica Π.

ponente *b*. A diferença de pressão em equilíbrio entre a solução líquida diluída à direita e a substância pura *a* à esquerda é denominada pressão osmótica Π. Se uma pressão mais baixa que $(P + \Pi)$ existe no compartimento da direita, o solvente *a* fluirá espontaneamente para dentro desse compartimento a partir do compartimento da esquerda que contém *a* puro. De forma inversa, se uma pressão mais alta que $(P + \Pi)$ é aplicada, o solvente *a* será forçado para dentro do compartimento de *a* puro. Este último caso é a base da separação por osmose inversa.

Para calcular a pressão osmótica, igualamos o potencial químico do componente *a* puro no compartimento da esquerda ao potencial químico do componente *a* no compartimento da direita:

$$g_a^{T,P} = \mu_a^{T,P+\Pi} \tag{8.94}$$

Os índices sobrescritos indicam a temperatura e a pressão em cada compartimento. Utilizando a definição de fugacidade, podemos escrever o potencial químico à pressão $P + \Pi$ como

$$\mu_a^{T,P+\Pi} = g_a^{T,P+\Pi} + RT \ln \frac{\hat{f}_a}{f_a} = g_a^{T,P+\Pi} + RT \ln x_a \gamma_a \tag{8.95}$$

Substituindo a Equação (8.95) na Equação (8.94) e rearranjando, obtemos

$$g_a^{T,P+\Pi} - g_a^{T,P} = -RT \ln x_a \gamma_a \tag{8.96}$$

Podemos utilizar a rede termodinâmica para determinar a variação da energia de Gibbs entre *P* e $P + \Pi$, a *T* constante:

$$\int_{g_a^{T,P}}^{g_a^{T,P+\Pi}} dg = \int_{P}^{P+\Pi} v_a dP \tag{8.97}$$

Substituindo a Equação (8.97) na Equação (8.96), obtemos

$$\int_{P}^{P+\Pi} v_a dP = -RT \ln x_a \gamma_a \tag{8.98}$$

Admitindo que o líquido seja incompressível, podemos escrever

$$\frac{v_a \Pi}{RT} = -\ln x_a \gamma_a \tag{8.99}$$

A Equação (8.99) mostra que o coeficiente de atividade do solvente pode ser determinado medindo-se a pressão osmótica. Para o caso em que o componente b esteja suficientemente diluído, a mistura forma uma solução ideal. Aplicando $\ln(1 - x_b) \approx -x_b$, obtemos

$$\Pi = \frac{x_b RT}{v_a} \tag{8.100}$$

Membranas permeáveis à água, mas não a macromoléculas grandes, são facilmente encontradas. Pode-se, assim, medir a pressão osmótica para se determinar a massa molecular média, MM_b, de uma macromolécula em solução. Neste caso reescrevemos a fração molar na Equação (8.100) com base em uma escala de concentração em massa, C_i, como se segue:

$$x_b = \left[\frac{\dfrac{C_b}{MM_b}}{\dfrac{C_a}{MM_a} + \dfrac{C_b}{MM_b}}\right] \approx \left[\frac{\dfrac{C_b}{MM_b}}{\dfrac{C_a}{MM_a}}\right] \tag{8.101}$$

sendo que a aproximação feita é baseada no fato de que o número de moles do solvente é muito maior que o número de moles do soluto. A substituição da Equação (8.101) na Equação (8.100) fornece

$$MM_b = \frac{RTC_b}{\Pi} \tag{8.102}$$

O Exemplo 8.18 ilustra de que maneira podemos utilizar a Equação (8.102) para determinar a massa molecular de uma proteína em solução.

▶ EXEMPLO 8.18
Determinação da Elevação do Ponto de Ebulição da Água do Mar

A que temperatura a água do mar entra em ebulição? A concentração de NaCl na água do mar é 3,5% em massa.

SOLUÇÃO A fração molar do sal é dada por

$$x_{\text{sal}} = \frac{\dfrac{m_{\text{sal}}}{MM_{\text{sal}}}}{\dfrac{m_{\text{sal}}}{MM_{\text{sal}}} + \dfrac{m_{\text{água}}}{MM_{\text{água}}}} = 0{,}011$$

Admitindo que o NaCl se dissocie completamente em íons sódio e cloreto, obtemos

$$x_b = 2x_{\text{sal}} = 0{,}022$$

Para calcular a elevação do ponto de ebulição, podemos utilizar a Equação (8.88):

$$T - T_{eb} \approx \frac{RT_{eb}^2}{\Delta h^{\text{vap}}} x_b = \frac{8{,}314\,[\text{J/(mol K)}](373{,}15\,[\text{K}])^2}{2257\,[\text{J/g}]\,18\,[\text{g/mol}]} \times 0{,}022 = 0{,}63\,[\text{K}]$$

Assim, a água do mar ferve à temperatura de 100,63°C. ◀

▶ EXEMPLO 8.19
Determinação da Massa Molecular de uma Proteína por Meio da Pressão Osmótica

Deseja-se medir a pressão osmótica da *desidrogenase lática* para se determinar a massa molecular da proteína. A experiência para se realizar esta medida é mostrada esquematicamente na Figura E8.19. Quando dissolvemos 1,93 g da proteína obtemos 520 cm³ de solução aquosa, a 25°C, e a altura da solução diluída fica 0,71 cm acima daquela do solvente puro. Determine a pressão osmótica e a massa molecular.

SOLUÇÃO A pressão osmótica é dada pela fórmula barométrica:

$$\Pi = \rho g h = 10^3\,[\text{kg/m}^3]\,9{,}8\,[\text{m/s}^2]0{,}0071\,[\text{m}] = 70\,[\text{Pa}]$$

na qual a densidade foi considerada como sendo aproximadamente a densidade da água líquida. A concentração da proteína é dada por

$$C_b = \frac{m_b}{V} = 3{,}71\,[\text{kg/m}^3]$$

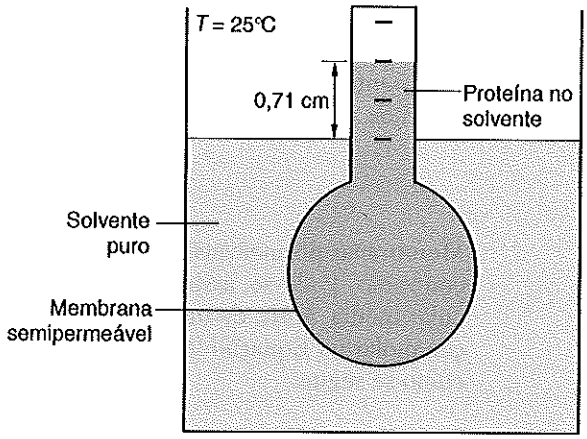


Figura E8.19 Medida da pressão osmótica de uma proteína em solução.

Da Equação (8.102), temos

$$MM_b = \frac{RTC_b}{\Pi} = \frac{8{,}314\,[\text{J/(mol K)}]\,298\,[\text{K}]\,3{,}71\,[\text{kg/m}^3]}{70\,[\text{Pa}]}$$

$$= 132\,[\text{kg/mol}] = 13.200\,[\text{g/mol}]$$

▶ 8.6 RESUMO

No Capítulo 7, aprendemos a calcular a fugacidade de uma substância nas fases vapor, líquida e sólida. Neste capítulo, utilizamos esses conceitos para resolver problemas práticos de equilíbrio de fases, incluindo o equilíbrio líquido–vapor (ELV), o equilíbrio líquido–líquido (ELL), o equilíbrio líquido–líquido–vapor (ELLV), o equilíbrio sólido–líquido (ESL), o equilíbrio sólido–sólido (ESS) e o equilíbrio sólido–sólido–líquido (ESSL). Igualando as fugacidades de cada um dos componentes de uma mistura para cada uma das fases, podemos construir um **diagrama de fases**. Foram discutidos diagramas de fases binários de *P contra* fração molar a *T* constante, de *T contra* fração molar a *P* constante e, ainda, da fração molar em uma fase *contra* a fração molar na outra fase. Diagramas de fases podem ser usados para se determinar que fase ou fases está(ão) presente(s) em um determinado estado termodinâmico e, nas regiões bifásica e de três fases, a composição de cada fase, bem como as suas quantidades relativas.

Podemos escrever a equação geral para o **equilíbrio líquido–vapor (ELV)** da seguinte maneira:

$$y_i \hat{\varphi}_i^v P = x_i \gamma_i^l f_i^o \tag{8.3}$$

O tipo mais simples de cálculo do ELV é dado pela **lei de Raoult**, segundo a qual o vapor é tratado como um gás ideal, e o líquido, como uma solução ideal. A fugacidade do componente puro, quando usamos o estado de referência de Lewis/Randall, é dada por P_i^{sat}. A pressão de saturação é geralmente determinada, a uma determinada *T*, pela equação de Antoine. No cálculo do **ponto de bolha**, determina-se a composição da primeira bolha de vapor que se forma quando fornecemos energia a um líquido saturado. Reciprocamente, no cálculo do **ponto de orvalho**, as frações molares do líquido são determinadas uma vez conhecidas as frações molares do vapor. Neste caso temos a composição da primeira gota de líquido que se forma a partir de um vapor saturado.

Quando as interações intermoleculares se tornarem importantes na fase líquida, temos que corrigir a não-idealidade usando o coeficiente de atividade. Quando as interações entre moléculas iguais forem mais fortes que as interações entre moléculas diferentes — ou seja, $\gamma_i > 1$ — temos um **desvio positivo** na pressão em relação à lei de Raoult. De maneira inversa, para uma interação menor entre moléculas iguais — ou seja, $\gamma_i < 1$ — temos **desvios negativos**. Quando os desvios em relação à lei de Raoult forem suficientemente grandes, as curvas *Px* e *Py* podem apresentar pontos de extremo. Além disso, esses pontos de extremo apresentam exatamente a mesma composição. Utilizamos o termo **azeótropo** para descrever o ponto no diagrama de fases em que as curvas *Px* e *Py* ou as curvas *Tx* e *Ty* apresentam um extremo. No azeótropo, a fração molar de cada componente na fase líquida é igual à sua fração molar na fase vapor. É mais provável que ocorram azeótropos quando as pressões de saturação dos dois componentes têm valores próximos. Sistemas que exibem um máximo em pressão também exibem um mínimo em temperatura e são chamados de **azeótropos de mínimo em temperatura**. Reciprocamente, aqueles que mostram um mínimo em pressão têm um máximo em temperatura e são chamados de **azeótropos de máximo em temperatura**.

Dados de ELV podem ser usados para se obter, por meio de ajuste, valores dos parâmetros de modelos de coeficiente de atividade. Uma metodologia geral aplicável a qualquer modelo consiste no uso de **funções objetivo**. Uma função objetivo considera todo o conjunto de dados experimentais. A função objetivo é escrita em termos da diferença entre o valor calculado de uma determinada propriedade e o valor experimental da mesma propriedade. Os parâmetros do modelo são determinados quando a função objetivo é minimizada. Alternativamente, pode-se reescrever equações tais como as equações de Margules com um parâmetro e com dois parâmetros para se determinar os parâmetros do modelo através de médias e regressão linear.

Utilizamos a **lei de Henry** como o estado de referência para o ELV de um gás dissolvido em um líquido. A constante de Henry é indicativa das interações entre moléculas diferentes, ou seja, das interações *i-j*. Em conseqüência, seu valor não depende somente da natureza do soluto, mas também da natureza do solvente. As constantes de Henry precisam ser obtidas por meio de dados experimentais. Caso estejamos interessados em um sistema a uma temperatura ou pressão significativamente diferente, temos que corrigir o valor de $\mathcal{H}_i$.

Quando as interações entre moléculas iguais são suficientemente mais fortes que as interações entre moléculas diferentes, um líquido pode se separar em duas fases parcialmente miscíveis. As fases se formam para baixar a energia de Gibbs total do sistema. Nesse caso, cada componente *i* tende a coexistir em equilíbrio nas duas fases, dando origem ao **equilíbrio líquido–líquido (ELL)**. Podemos igualar a fugacidade do componente *i* em cada fase para obter as composições de equilíbrio:

$$x_i^{\alpha}\gamma_i^{\alpha} = x_i^{\beta}\gamma_i^{\beta} \tag{8.49}$$

A região bifásica do diagrama de fases desse tipo de sistema está separada da região em que somente uma fase está presente pela **curva binodal**. A temperatura acima ou abaixo da qual uma mistura líquida não se separa em duas fases é chamada **temperatura consoluta superior** ou **temperatura consoluta inferior**, respectivamente. Um líquido é instável se a curva da energia de Gibbs for convexa. A **curva spinodal** em um diagrama de fases delimita essa região. De modo semelhante, um sistema com duas fases líquidas em equilíbrio com uma fase vapor apresenta o **equilíbrio líquido–líquido–vapor (ELLV)**.

No equilíbrio que envolve uma fase sólida, incluindo o **equilíbrio sólido–líquido (ESL)**, o **equilíbrio sólido–sólido (ESS)** e o **equilíbrio sólido–sólido–líquido (ESSL)**, a fase sólida pode apresentar duas formas: (1) **sólidos puros**, que são imiscíveis com ou outros componentes, e (2) **soluções sólidas** que, como no caso de soluções líquidas, contêm mais de um componente. Se a fase sólida existe como uma substância pura, a condição de equilíbrio de fases com um líquido pode ser escrita como

$$f_i^s = x_i\gamma_i f_i^l \tag{8.67}$$

Para o caso de uma solução sólida, obtemos

$$X_i\Gamma_i f_i^s = x_i\gamma_i f_i^l \tag{8.77}$$

sendo X_i a composição do sólido, e Γ_i o coeficiente de atividade no sólido. Miscibilidade de sólidos dentro de uma rede cristalina rígida só ocorre quando as substâncias são praticamente do mesmo tamanho, têm a mesma estrutura cristalina e têm eletronegatividades e valências semelhantes.

Misturas líquidas congelam a temperaturas mais baixas que os componentes puros que as formam. A menor temperatura na qual temos somente líquido é chamada **ponto eutético**. A presença de compostos sólidos de estequiometria a_xb_y aumenta a complexidade de um diagrama de fases. Um composto com um ponto de fusão definido é chamado **congruente**, enquanto um composto que não é estável até atingir um ponto de fusão bem definido apresenta um ponto de fusão **incongruente**. O estado em que o composto, neste último caso, se dissocia é chamado de **ponto peritético**.

Três **propriedades coligativas** — elevação do ponto de ebulição, abaixamento do ponto de congelamento e pressão osmótica — resultam quando adicionamos uma pequena quantidade de soluto a um líquido puro. Quando a mistura forma uma solução ideal, essas propriedades dependem somente da quantidade de soluto presente e não de sua natureza química. A diminuição do potencial químico de um líquido *a* em solução em relação ao seu respectivo valor quando ele está puro leva a uma **elevação do ponto de ebulição** e ao **abaixamento do ponto de congelamento**. A **pressão osmótica** corresponde à pressão adicional que deve ser exercida sobre a mistura para impedir que o solvente puro atravesse uma membrana semipermeável para dentro da solução. Expressões para essas três propriedades coligativas foram obtidas aplicando-se os princípios do equilíbrio de fases.

▶ 8.7 PROBLEMAS

8.1 Construa um diagrama de fases *Txy* para uma mistura binária de cicloexano e *n*-hexano, a 1 bar. Admita que o líquido forma uma solução ideal.

8.2 Qual é a menor temperatura que uma mistura em fase vapor de 1 mol de *n*-pentano e 2 moles de *n*-hexano, a 1 bar, pode atingir sem formar líquido? Admita que o líquido forma uma solução ideal.

8.3 Qual é a composição do vapor que está em equilíbrio com uma mistura líquida com a composição vista a seguir, a 250 K? Qual é a pressão? Admita comportamento ideal.

Componente	Fração molar
Propileno	01
Propano	0,25
n-Butano	0,2
Isobutano	0,35
n-Pentano	0,1

8.4 Uma mistura líquida contendo 40% de cicloexano, 20% de benzeno, 25% de tolueno e 15% de *n*-heptano está em equilíbrio com seu vapor a 1 bar. Determine a temperatura e a composição do vapor.

8.5 Um fluxo de alimentação em forma de um líquido comprimido, contendo uma mistura eqüimolar de *n*-butano e de isobutano, escoa para dentro de uma unidade de *flash* com uma vazão F. Em estado permanente, 40% do fluxo de alimentação são vaporizados e deixam o tambor com uma vazão V. O restante sai como líquido com uma vazão L. Se a pressão do *flash* for de 1 bar, qual é a sua temperatura? Quais são as composições dos fluxos de saída do líquido e do vapor?

8.6 Um fluxo de alimentação contendo uma mistura com 40% de *n*-butano, 30% de *n*-pentano e 30% de *n*-hexano escoa para dentro de uma unidade de *flash*. A temperatura de *flash* é de 290 K e a pressão é de 0,6 bar. Qual é a razão entre a vazão de saída do vapor e a vazão de alimentação? Quais são as composições dos fluxos de saída?

8.7 Calcule as composições do líquido e do vapor de butano (*a*) e *n*-hexano (*b*), a 0°C e 0,5 bar. Admita que o líquido forma uma solução ideal.

8.8 Calcule as composições do líquido e do vapor de *n*-pentano (*a*) e benzeno (*b*), a 16°C e 0,333 bar. A energia de Gibbs em excesso pode ser descrita pela equação de Margules com um parâmetro, em que $A = 1816$ [J/mol].

8.9 Calcule as composições do líquido e do vapor de uma mistura binária de isobutano (*a*) e sulfeto de hidrogênio (*b*), a 4,5°C e 8,77 bar. A energia de Gibbs em excesso pode ser descrita pela equação de Margules com dois parâmetros, que tem os seguintes valores:

$$A = 1918\,[\text{J/mol}] \qquad \text{e} \qquad B = -1074\,[\text{J/mol}]$$

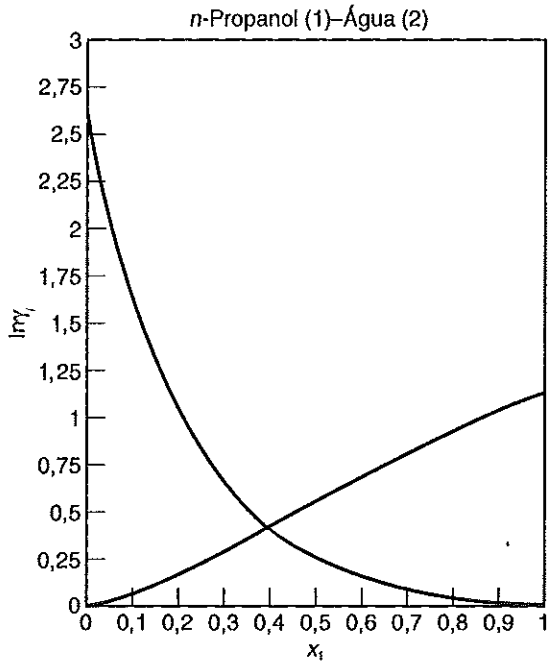
(a) Admita que o vapor possa ser tratado como um gás ideal.
(b) Corrija a não-idealidade da fase vapor aplicando a regra de fugacidade de Lewis.

8.10 A 60°C, etanol (1) e acetato de etila (2) apresentam um azeótropo a uma pressão de 0,64 bar e $x_1 = 0{,}4$.
(a) Deseja-se usar a equação de Margules com um parâmetro como um modelo para g^E. A partir destes dados, determine, o mais *precisamente* possível, o parâmetro de Margules, A.
(b) A 60°C, qual é a composição do vapor em equilíbrio com um líquido de composição $x_1 = 0{,}8$?

8.11 Considere uma mistura binária de *n*-propanol e água em equilíbrio líquido–vapor (ELV). Considere o *n*-propanol como o componente 1 e a água como o componente 2. Um gráfico dos coeficientes de atividade para esse sistema, a 100°C, é mostrado a seguir. O estado de referência de Lewis/Randall é escolhido para ambos os componentes. A fração molar de *n*-propanol no líquido, x_1, é 0,2 à temperatura de 100°C. A pressão de saturação do *n*-propanol, a 100°C, é 1,12 bar.
(a) Identifique a curva correspondente ao coeficiente de atividade do *n*-propanol, γ_1, e a curva correspondente ao coeficiente de atividade da água, γ_2. Explique a sua escolha.
(b) Quais são as interações mais fortes: aquelas entre moléculas iguais ou aquelas entre moléculas diferentes? Explique a sua resposta.
(c) Determine a pressão total do sistema.
(d) Determine a fração molar de *n*-propanol na fase vapor.
(e) Determine o valor da constante da lei de Henry do *n*-propanol em água, $\mathcal{H}_1$.
(f) Este sistema apresenta azeótropo? Explique a sua resposta.

8.12 Uma fase líquida eqüimolar de benzeno (1) e *m*-xileno (2) coexiste com seu vapor a 260°C. A esta temperatura, as pressões de saturação são $P_1^{\text{sat}} = 35{,}2$ [bar] e $P_2^{\text{sat}} = 11{,}9$ [bar]. Usando a equação de estado de van der Waals, calcule a composição de equilíbrio e a pressão de vapor. Pode-se admitir que o líquido se comporta como uma solução ideal.

8.13 O Exemplo 8.6 ilustra como podemos realizar um cálculo de ponto de orvalho para uma mistura binária de um líquido não-ideal e um gás não-ideal com a T conhecida. Este problema corresponde ao



quadrante I na Figura 8.2. Desenvolva uma solução análoga para o ponto de bolha com as frações molares da fase líquida e a T conhecidas (quadrante II). Como no Exemplo 8.6, utilize a equação de van der Waals para representar a não-idealidade do vapor e a equação de Margules com dois parâmetros para o líquido. Admita que as propriedades críticas, os volumes dos líquidos e os coeficientes de Antoine para cada um dos componentes são conhecidos e que os dois parâmetros de Margules foram determinados previamente.

8.14 A partir da lista das substâncias químicas apresentada a seguir, escolha a mistura binária apropriada (grupo de duas substâncias) para cada uma das seguintes perguntas:

Acetona	Clorofórmio	Etano
Etanol	Metano	

Explique as suas respostas.
(a) Considere o equilíbrio líquido–vapor a 1 bar.
(i) Que mistura binária apresentaria o maior desvio positivo da idealidade?
(ii) Que mistura binária apresentaria o maior desvio negativo da idealidade?
(b) Que mistura binária seria mais bem representada pela regra da fugacidade de Lewis?
(c) Que mistura binária teria a maior probabilidade de possuir um segundo coeficiente de virial cruzado, B_{12}, mais negativo que aqueles dos componentes puros, B_{11} e B_{22}?
(d) Que mistura binária teria a maior probabilidade de ter $B_{12} = \sqrt{B_{11}B_{22}}$ como seu segundo coeficiente de virial cruzado?

8.15 Considere o sistema etanol (1)–benzeno (2), a 25°C. Essa mistura apresenta um azeótropo em uma fração molar de $x_1 = 0{,}28$ e a uma pressão de 122,3 torr. Determine os valores dos parâmetros da equação de van Laar. Calcule a composição do líquido e a pressão quando em equilíbrio com um vapor com $y_1 = 0{,}75$, a 25°C.

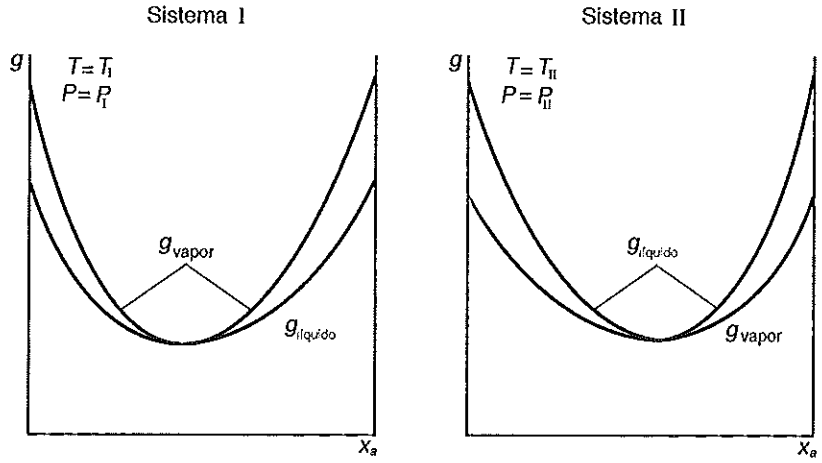
8.16 As energias de Gibbs para uma fase líquida e uma fase vapor *contra* a fração molar de a, para dois sistemas (sistema I e sistema II), são mostradas a seguir. Estes gráficos estão a temperatura e pressão constantes. A que tipo de comportamento corresponde cada um desses gráficos?

8.17 Considere uma mistura dos componentes 1 e 2 em equilíbrio líquido–vapor, a 25°C e 90 bar. A equação de estado a seguir é disponível para a fase *vapor*:

$$Pv = RT + P^2[Ay_1y_2 + B]$$

onde $\dfrac{A}{RT} = -2{,}0 \times 10^{-4}\,[1/\text{bar}^2]$ e $\dfrac{B}{RT} = 8{,}0 \times 10^{-5}\,[1/\text{bar}^2]$

e y_1 e y_2 são as frações molares dos componentes 1 e 2, respectivamente. O componente 2 está diluído na *fase líquida* e pode ser descrito pela *lei de Henry* com os seguintes valores, a 25°C:



$$\mathcal{H}_2 = 7000\,\text{bar}$$

e

$$\ln \gamma_2^{\text{Henry}} = -7(1 - x_1^2)$$

(a) Considere uma mistura em fase vapor com 5 moles do componente 1 e 10 moles do componente 2. Calcule as seguintes grandezas: v, V, v_2, $\bar{V}_2$.
(b) Calcule uma expressão para o coeficiente de fugacidade do componente puro, φ_2^v, e o coeficiente de fugacidade na mistura, $\hat{\varphi}_2^v$, para o componente 2 no vapor.
(c) No líquido, as interações entre moléculas iguais são mais fortes ou mais fracas que as interações entre moléculas diferentes? Explique a sua resposta.
(d) Encontre a fração molar do componente 2 no líquido em equilíbrio com o vapor do item (b).
(e) Calcule, o melhor possível, a pressão de saturação do componente 2 puro, a 25°C. *Especifique as hipóteses adotadas.*

8.18 Uma mistura de metanol (*a*) e acetato de etila (*b*) exibe um azeótropo, a 55°C. As suas pressões de saturação são 68,8 e 46,5 kPa, respectivamente. A não-idealidade da fase líquida pode ser descrita pela equação de Margules com um parâmetro, em que $A = 2900$ J/mol. Quais são a pressão e a composição do azeótropo? Essa mistura forma um azeótropo de máximo em temperatura ou um azeótropo de mínimo em temperatura? Explique a sua resposta.

8.19 A constante da lei de Henry e uma expressão para o coeficiente de atividade foram determinadas para o soluto em uma mistura binária dos componentes 1 (soluto)–2 (solvente), a 20°C.

$$\mathcal{H}_1 = 0{,}5\,[\text{Pa}]$$

e

$$\ln \gamma_1^{\text{Henry}} = 30{,}5(1 - x_2^2)$$

(a) Esta expressão do coeficiente de atividade é consistente com a lei limite de Henry? As interações entre moléculas iguais são mais fortes do que as interações 1-2? Explique a sua resposta.
(b) Encontre uma expressão para o coeficiente de atividade de 2. Use o estado de referência de Lewis/Randall para o componente 2.
(c) Considere um sistema de 1-2 em equilíbrio líquido–vapor à pressão P. Admita que P é suficientemente pequena para um comportamento de gás ideal. Obtenha as expressões para a razão entre a fração molar do vapor e a fração molar do líquido para cada componente em termos somente de P, x_2, P_2^{sat} e $\mathcal{H}_1$. Use o mesmo estado de referência utilizado no item (b).
(d) É possível um azeótropo a 20°C? Caso seja possível, determine a composição e a pressão do azeótropo. Considere $P_2^{\text{sat}} = 0{,}02$[bar].

8.20 Qual é a solubilidade do oxigênio em metanol a 25°C e 1 bar? Qual é a solubilidade do oxigênio em metanol a 25°C e 100 bar? Considere $\bar{V}_{O_2}^{\infty} = 4{,}5 \times 10^{-5}$ [m³/mol].

8.21 Uma mistura binária de dióxido de carbono e água apresenta equilíbrio líquido–vapor a 343,15 K e 1 bar. A solubilidade do CO_2 no líquido foi medida como sendo $x_{CO_2} = 0{,}000255$. Qual é a constante da lei de Henry para o CO_2 a 343,15 K? *Enuncie e justifique as hipóteses adotadas.*

8.22 Os dados a seguir são para a constante da lei de Henry do N_2 em H_2O a 19,4°C. A partir desses dados obtenha $\bar{V}_{N_2}^{\infty}$.

P_{N_2}[bar]	$\mathcal{H}_{N_2}$ [bar]
1,33	83.391
1,99	83.780
2,66	84.230
3,32	84.627
3,99	85.028
4,65	85.491
5,32	85.959
5,98	86.492
6,64	87.031
7,31	87.639
7,97	88.316
8,64	89.004
9,30	89.703
9,97	90.478
10,63	91.333

Fonte: E. W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. III) (Nova York: McGraw-Hill, 1928).

8.23 Os dados a seguir são para a constante da lei de Henry do O_2 em benzeno. A partir desses dados, determine $\overline{H}^{\infty}_{O_2} - h^{v}_{O_2}$:

T(°C)	$\mathcal{H}$ [bar]
14	20,0
18	23,6
22	28,3
26	33,1
30	38,7
35	46,5
40	55,7
45	65,1

Fonte: Modificado de E. W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. III) (Nova York: McGraw-Hill, 1928).

8.24 Desenvolva uma planilha eletrônica ou escreva um programa de computador para verificar que a função objetivo $FO_{g^E} = \sum \left(g^E - g^E_{calc}\right)_i^2$ no Exemplo 8.9 fornece o valor $A = 1399$ [J/mol]. Qual é o valor de FO_{g^E}?

8.25 Desenvolva uma planilha eletrônica ou escreva um programa de computador para verificar que a função objetivo $FO_\gamma = \sum \left[\left((\gamma_1 - \gamma_1^{calc})/\gamma_1\right)^2 + \left((\gamma_2 - \gamma_2^{calc})/\gamma_2\right)^2\right]$ no Exemplo 8.9 fornece o valor $A = 1424$ [J/mol]. Qual é o valor de FO_γ?

8.26 Dados de equilíbrio líquido–vapor foram obtidos para um sistema binário constituído por benzeno (1)–cicloexano (2), a 60°C. As frações molares do líquido e do vapor, em função da pressão total, são dadas na tabela a seguir.

x_1	y_1	P [Pa]
0	0	51.857
0,0672	0,0912	53.431
0,2261	0,267	55.939
0,3201	0,3526	56.741
0,432	0,448	57.527
0,5203	0,5203	57.633
0,6029	0,5895	57.432
0,7095	0,677	56.989

Continua

x_1	y_1	P [Pa]
0,7952	0,7563	56.095
0,8752	0,8386	54.934
0,8932	0,86	54.629
1	1	52.190

Fonte: J. Gmehling, U. Onken e W. Arlt (*Vapor – Liquid Equilibrium Data Collection* (vários volumes) (Frankfurt: DECHEMA, 1977–1980).

A partir destes dados, determine o valor do parâmetro da equação de Margules com um parâmetro, A. Compare seu resultado com aquele obtido no Exemplo 7.12. Que valor é o mais preciso?

8.27 Dados de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos para um sistema binário constituído por metanol (1)–água (2), a 40°C. As frações molares do líquido e do vapor, em função da pressão total, são dadas na tabela a seguir. Desenvolva uma planilha eletrônica ou escreva um programa de computador para encontrar os parâmetros da equação de Margules com dois parâmetros, A e B, que melhor ajustem os dados, para os seguintes casos:

x_1	y_1	P [Pa]
0	0	7.295
0,05	0,275	9.562
0,1	0,436	11.695
0,15	0,543	13.682
0,2	0,618	15.536
0,25	0,675	17.256
0,3	0,720	18.883
0,35	0,756	20.390
0,4	0,786	21.817
0,45	0,811	23.150
0,5	0,833	24.404
0,55	0,853	25.604
0,6	0,871	26.751
0,65	0,888	27.845
0,7	0,903	28.898
0,75	0,918	29.925
0,8	0,933	30.938
0,85	0,949	31.939
0,9	0,964	32.952
0,95	0,981	33.979
1	1	35.032

Fonte: J. Gmehling, U. Onken e W. Arlt (*Vapor – Liquid Equilibrium Data Collection* (vários volumes) (Frankfurt: DECHEMA, 1977–1980).

(a) minimizando a função objetivo $FO_P = \sum \left(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}\right)_i^2$

(b) minimizando a função objetivo $FO_{g^E} = \sum \left(g^E_{\text{exp}} - g^E_{\text{calc}}\right)_i^2$

(c) minimizando a função objetivo $FO_\gamma = \sum \left[\left(\frac{\gamma_1 - \gamma_1^{\text{calc}}}{\gamma_1} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_2 - \gamma_2^{\text{calc}}}{\gamma_2} \right) \right]_i^2$

(d) aplicando regressão linear e usando o método do Exemplo 8.11.

Compare os resultados dos itens (a) a (c) com os resultados obtidos por meio do ThermoSolver.

8.28 Teste os dados do equilíbrio líquido–vapor para o sistema binário metanol (1)–água (2), a 40°C, apresentados no Problema 8.27, para verificar a sua consistência termodinâmica, usando o teste da área.

8.29 Os dados de equilíbrio líquido–vapor a seguir são para uma mistura binária de acetona (1) em clorofórmio (2), a 35,17°C. Teste esses dados para verificar a sua consistência termodinâmica.

x_1	y_1	P [Pa]
0	0	39.086
0,0821	0,05	37.273
0,1953	0,146	35.019
0,2003	0,143	34.926
0,3365	0,317	33.232
0,4182	0,437	33.125
0,4917	0,544	33.726
0,595	0,682	35.593
0,709	0,806	38.100
0,8182	0,897	41.073
0,8768	0,897	42.634
0,938	0,938	42.687
0,972	0,972	44.287
1	1	45.941

Fonte: J. C. Chu, S. L. Wang, S. L. Levy e R. Paul, texti Vapor – Liquid Equilibrium Data (J. W. Edwards, 1956).

8.30 Os dados de equilíbrio líquido–vapor a seguir são para uma mistura binária de acetona (1) em água (2), a 1 atm. Teste esses dados para verificar a sua consistência termodinâmica.

x_1	y_1	T [°C]
0	0	100,00
0,015	0,325	89,60
0,036	0 564	79,40
0,074	0,734	68,30
0,175	0,8	63,70
0,259	0,831	61,10
0,377	0,84	60,50
0,505	0,849	59,90
0,671	0,868	59,00
0,804	0,902	58,10
0,899	0,938	57,40

Fonte: J. Gmehling, U. Onken e W. Arlt (*Vapor – Liquid Equilibrium Data Collection* (vários volumes) (Frankfurt: DECHEMA, 1977–1980).

8.31 Deseja-se utilizar dados experimentais do sistema benzeno (1)–isooctano (2) para se ajustarem os parâmetros do seguinte modelo de g^E:

$$g^E = x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2))$$

A temperatura de interesse do sistema é 200°C. Depois de uma procura na literatura, o único dado de equilíbrio líquido–vapor encontrado foi:

T	P	x_1	y_1
200°C	11,6 bar	0,25	0,37

Para os componentes puros, as constantes de Antoine

$$\ln P^{sat} = A - B/(T + C)$$

em que P^{sat} está em torr (1/760 atm) e T está em K, as densidades dos líquido, e os segundos coeficientes de virial são dados a seguir:

	Constantes de Antoine			ρ^l	B_{ii}
Dados para os Componentes Puros	*A*	*B*	*C*	[g/cm^3]	[cm^3/mol]
Benzeno (C_6H_6)	15,90	2788,51	−52,36	0,874	−490,0
Isooctano (C_8H_{18})	15,685	2896,3	−52,41	0,688	−833,8

(a) Usando somente os dados fornecidos, determine as constantes A e B (em J/mol), o mais precisamente possível. Enuncie as hipóteses feitas.
(b) É possível benzeno e isooctano se separarem em duas fases líquidas parcialmente miscíveis? Explique. Nesse caso, em que faixa de temperatura você começaria a procurar a existência de miscibilidade parcial?

8.32 A 300 K e 1 bar, uma mistura binária dos componentes *a* e *b* forma duas fases líquidas parcialmente miscíveis. São dados os seguintes coeficientes de atividade em diluição infinita: $\gamma_a^\infty = 8$ e $\gamma_b^\infty = 15$. Usando a equação de Margules com dois parâmetros, determine a composição das duas fases líquidas em equilíbrio.

8.33 Considere uma mistura líquida binária de hexano (1) e acetona (2). A 15°C e 300 bar, essa mistura forma duas fases líquidas parcialmente miscíveis. A fase α contém o total de 20 moles e $x_1^\alpha = 0{,}2$, enquanto a fase β contém o total de 10 moles e $x_1^\beta = 0{,}8$. Os dados a seguir correspondem à temperatura de 15°C:

Componente	*MM* [g/mol]	v_i^l [cm^3/mol]	P_i^{sat} [kPa]
Hexano	86	130,5	12,7
Acetona	58	73,4	19,5

(a) Faça um esboço esquemático do sistema, assinalando toda a informação disponível. Faça o esboço tão *preciso* quanto possível; por exemplo, especifique que fase está na parte superior.
(b) As interações entre moléculas iguais são mais fortes ou mais fracas que as interações entre moléculas distintas? Explique a sua resposta.
(c) Calcule o valor de f_1.
(d) Deseja-se utilizar a equação de Margules com um parâmetro para descrever esse sistema. Com base nos dados disponíveis, obtenha o valor para o parâmetro A da equação de Margules com um parâmetro.
(e) Determine a que temperatura precisamos levar o sistema anteriormente descrito para fazer com que ele fique completamente miscível, ou seja, para fazer com que ele tenha uma única fase presente. *Enuncie as hipóteses necessárias que precisaram ser feitas.*
(f) Determine o valor de $\mathcal{H}_1$ a 15°C e 300 bar.

8.34 A composição a seguir é dada para uma mistura líquido–líquido de $CHCl_3$ (*a*) e H_2O (*b*), a 25°C e 1 bar: $x_a^\alpha = 0{,}987$ e $x_a^\beta = 0{,}0013$. A partir destes dados determine os parâmetros A e B da equação de Margules com dois parâmetros para esta mistura binária.

8.35 A equação de Wilson necessita de valores positivos para os parâmetros binários Λ_{ab} e Λ_{ba}. Verifique que esse modelo de coeficientes de atividade não é capaz de descrever a instabilidade de líquidos parcialmente miscíveis.

8.36 Tetraidrofurano (*a*) e água (*b*) se separam em duas fases líquidas, a 1 bar e 50°C. Determine a composição de cada fase líquida. Os dois parâmetros da equação de Margules de dois parâmetros, vistos a seguir, foram obtidos para este sistema binário:

$$A = 7395\,[\text{J/mol}] \quad \text{e} \quad B = -1380\,[\text{J/mol}]$$

8.37 Tetraidrofurano (*a*) e água (*b*) se separam em duas fases líquidas, a 1 bar e 50°C. Determine a faixa de composição em que o sistema é inerentemente instável e espontaneamente se separa em duas fases. Os dois parâmetros da equação de Margules com dois parâmetros, apresentados a seguir, foram obtidos para este sistema binário:

$$A = 7395\,[\text{J/mol}] \quad \text{e} \quad B = -1380\,[\text{J/mol}]$$

8.38 Uma mistura binária de água (*a*) e 1-butanol (*b*) apresenta equilíbrio líquido–líquido–vapor, a 25°C. Os coeficientes de atividade em diluição infinita são dados por $\gamma_a^\infty = 7{,}02$ e $\gamma_b^\infty = 72{,}37$. Determi-

ne a composição das três fases e a pressão do sistema em que o ELLV ocorre. A 25°C, a pressão de saturação do 1-butanol é 875 Pa.

8.39 Etanol (1) e *n*-hexano (2) estão em equilíbrio a 75°C. Existem duas fases líquidas e uma fase vapor presentes (ELLV). As composições das fases líquidas são

$$x_1^{\alpha} = 0{,}9098 \qquad \text{e} \qquad x_1^{\beta} = 0{,}0902$$

As pressões de saturação, a 75°C, são

$$P_1^{\text{sat}} = 0{,}888 \text{ bar} \qquad \text{e} \qquad P_2^{\text{sat}} = 1{,}223 \text{ bar}$$

(a) A expressão de Margules com um parâmetro ($g^E = Ax_1x_2$) é um modelo razoável para este sistema? Explique a sua resposta.
(b) Calcule a constante, A.
(c) Qual é a pressão total do sistema? Enuncie e justifique todas as suposições feitas.
(d) Qual é a composição da fase vapor?

8.40 O *para*-xileno (*p*-xileno) é usado uma matéria-prima para fazer fibras de poliéster. São produzidos bilhões de toneladas todos os anos. Ele é produzido pela reformação de petróleo. Em uma etapa posterior, o *p*-xileno tem que ser separado. Neste problema, vamos considerar a etapa final do processo de separação na qual o *p*-xileno é separado de seus isômeros, *orto*xileno e *meta*xileno. Todos os isômeros têm propriedades físicas semelhantes. Os calores latentes e os pontos de ebulição e de fusão dos isômeros puros do xileno são dados a seguir.

	Δh_{vap} [J/mol]	T_{eb}[K]	Δh_{fus} [J/mol]	T_f[K]
Orto-xileno	36.838	417,3	−13.608	248,1
Meta-xileno	36.413	412,6	−11.577	225,4
Para-xileno	36.094	411,8	−17.125	286,6

(a) A partir dos dados fornecidos, explique por que a cristalização do *p*-xileno a partir de uma mistura líquida de xilenos é mais eficiente que uma destilação para separar o *p*-xileno.
(b) Considere uma alimentação líquida contendo 1 mol de *orto*-, 2 mol de *meta*- e 1 mol de *para*-xileno. Podemos admitir que o líquido é uma solução ideal e desprezar Δc_P^{sl} em nossos cálculos. Podemos também admitir que cada componente forma uma fase sólida completamente imiscível.
(i) Determine a temperatura na qual o primeiro sólido de cada isômero se forma, para a fração molar especificada da fase líquida.
(ii) Determine a temperatura na qual metade do *p*-xileno no líquido já tenha cristalizado. Qualquer um dos outros isômeros já formou uma fase sólida nessa temperatura?
(iii) Qual é a temperatura mais baixa que o sistema pode ter na qual somente o *p*-xileno se cristaliza? Qual o percentual do *p*-xileno de alimentação que foi separado?
(c) Consideramos agora que o líquido do item (b) é vaporizado a 140°C. As pressões de saturação de cada isômero a essa temperatura são dadas a seguir:

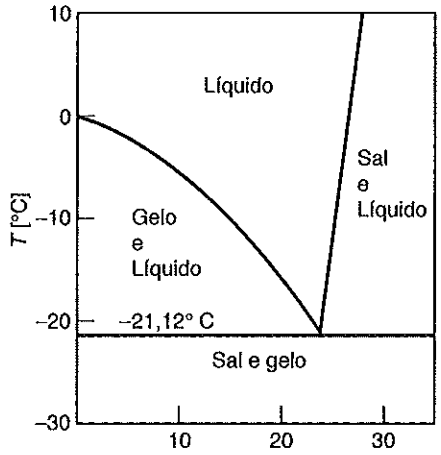
	P^{sat} [kPa]
Orto-xileno	89,7
Meta-xileno	103,5
Para-xileno	105,5

(i) Qual é a composição de vapor em equilíbrio com o líquido do item (b)?

(ii) Considere "estágios" de destilação sucessivos, nos quais o vapor calculado no item (i) é sucessivamente condensado e depois evaporado. Em refluxo total, quantos estágios seriam necessários para se atingir uma pureza de 90% em *p*-xileno?

8.41 Seu colega adora cerveja *realmente* gelada. Até que valor você pode fixar a temperatura de um congelador para que se tenha a cerveja mais gelada possível sem que ela congele e cause uma grande sujeira no congelador? Admita que a cerveja é 4% em massa de etanol em água. Para a água, $\Delta h_{\text{fus}} = -6{,}01$ [kJ/mol].

8.42 Bismuto (*a*) e cádmio (*b*) formam um eutético a 144°C e $x_a = 0{,}45$. Eles também são completamente imiscíveis em fase sólida. Os pontos de fusão do bismuto e do cádmio são 271°C e 321°C, res-

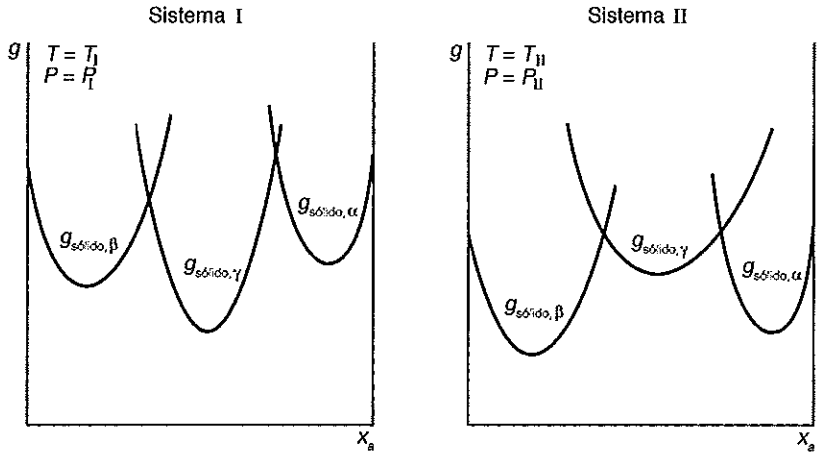


Problema 8.43

pectivamente. As entalpias de fusão desses elementos são −10,46 kJ/mol e −6,1 kJ/mol, respectivamente. Estime os parâmetros de um modelo de g^E apropriado, com base nesses dados.

8.43 No inverno, o sal é usado como descongelante para melhorar a tração nas estradas. Use o diagrama de fases mostrado a seguir para explicar como esse processo funciona. Observe que somente uma parte do diagrama de fases é apresentada. Quanto sal deve ser adicionado? A que temperatura este método é efetivo?

8.44 Uma mistura binária dos sólidos a e b forma três fases sólidas distintas: α, β e γ. A seguir mostram-se os gráficos da energia de Gibbs *contra* a fração molar de a para dois sistemas. Os gráficos apresentados estão a temperatura e pressão constantes. Para cada sistema, descreva as fases que estão presentes e as suas composições, para toda a faixa de fração molar de a. Explique os seus resultados.



Problema 8.44

8.45 A energia de Gibbs em excesso para uma mistura binária de um líquido a e um líquido b é dada por

$$g^E = 6000x_a x_b(1 - 0{,}00057T)\,[\text{J/mol}]$$

onde T está em [K]. Os sólidos formados são completamente imiscíveis. As entalpias de fusão e as temperaturas de fusão são dadas a seguir:

$$\text{componente } a: \quad \Delta h_{\text{fus}} = -12\,[\text{kJ/mol}] \qquad T_f = 1000\,[\text{K}]$$

$$\text{componente } b: \quad \Delta h_{\text{fus}} = -10\,[\text{kJ/mol}] \qquad T_f = 800\,[\text{K}]$$

Determine a temperatura e a composição no ponto eutético. Pode-se desprezar a variação da capacidade calorífica entre as fases sólida e líquida.

8.46 Antimônio e chumbo formam um eutético a 251°C e uma porcentagem ponderal de 11,2 em massa de antimônio. A entalpia de fusão e o ponto de fusão do chumbo são dados a seguir:

$$\Delta h_{\text{fus}} = -5{,}1\ [\text{kJ/mol}] \qquad T_f = 327{,}5\ [^\circ\text{C}]$$

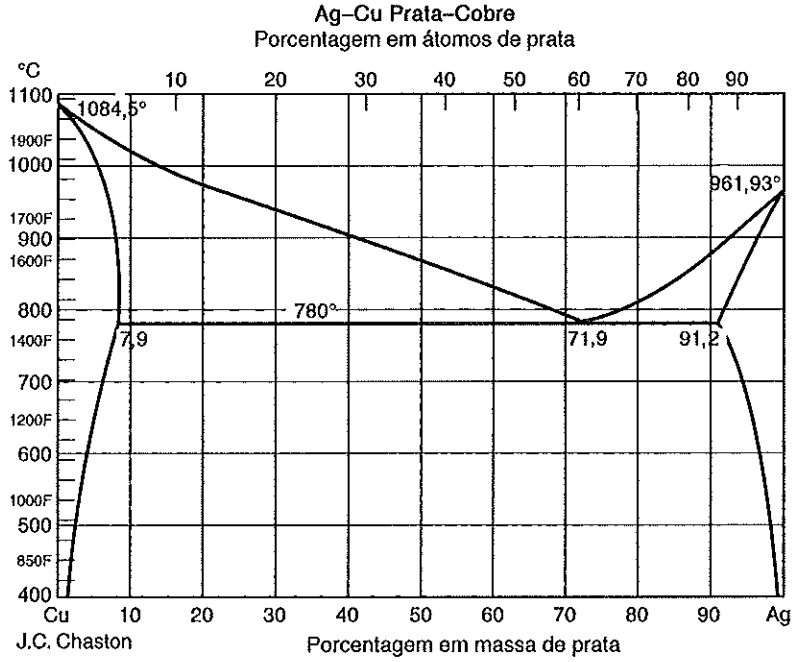
Determine, da melhor maneira possível, a composição da solução sólida rica em chumbo no eutético. Especifique as hipóteses feitas.

8.47 Um diagrama de fases representando o equilíbrio sólido–líquido de uma mistura binária de prata (Ag) e cobre (Cu) é mostrado a seguir. Responda às perguntas que se seguem. Observe que a porcentagem em massa é representada no eixo de baixo e que a porcentagem molar é representada no eixo de cima.

(a) Qual é a menor temperatura na qual a mistura binária pode existir completamente em fase líquida? Qual é a sua composição?

(b) Qual é a quantidade máxima de cobre que pode estar presente em uma fase sólida de prata? Em que temperatura isso ocorre?

(c) Considere uma mistura líquida com 1 mol de Ag e 4 moles de Cu, a 800°C. Quais as fases que coexistem em equilíbrio e quais são as suas composições? Quantos moles estão presentes em cada fase?



De T. Lyman et al., *Metals Handbook, Metalography, Structures, and Phase Diagrams*, 8th ed. (Vol. 8) (Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973). Cortesia de ASM International.®

8.48 Os dados de equilíbrio sólido–líquido apresentados a seguir referem-se a uma mistura binária de C e Fe-γ metaestável.

T[°C]	X_c	x_c
1148	0,1000	0,2092
1154	0,0900	0,2072
1200	0,0877	0,1906
1250	0,0718	0,1689
1300	0,0613	0,1450
1350	0,0475	0,1179
1400	0,0333	0,0891
1450	0,0196	0,0570
1495	0,0079	0,0248

Fonte: T. Lyman et al., *Metal Handbook, Metalography, Structures, and Phase Diagrams*, 8th ed. (Vol. 8) (Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973).

A partir desses dados calcule o ponto de fusão e a entalpia de fusão do Fe–γ.

8.49 Quando 9 g de uréia (CH_4N_2O) são adicionados a 1 kg de acetona, a 1 bar, o ponto de ebulição da acetona se eleva 0,24 K. O ponto de ebulição normal da acetona é 329,2 K. Com estes dados, calcule a entalpia de vaporização da acetona.

8.50 O etilenoglicol, $C_2H_6O_2$, é usado como anticongelante para impedir que no inverno, em países de clima frio, a água do radiador dos carros congele. Calcule a fração de anticongelante, por volume, que é necessária para se evitar o congelamento a −10°C. Para a água, $\Delta h_{fus} = -6{,}01$ [kJ/mol].

8.51 Qual é a pressão mínima necessária para se dessalinizar água do mar por osmose reversa?

8.52 Determine a pressão osmótica de uma solução de 0,5 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em 500 g de água, a 25°C e 1 bar.

8.53 Use o ThermoSolver para determinar os parâmetros para um modelo de coeficiente de atividade para os dados apresentados nos Problemas 8.29 e 8.30.

8.54 Use o ThermoSolver para determinar a temperatura e a composição do ponto de orvalho de uma mistura em fase vapor com fração molar igual a 0,2 de *n*-hexano, 0,25 de cicloexano, 0,25 de benzeno e 0,3 de tolueno, às pressões de 1 bar e 20 bar, usando (a) a lei de Raoult; (b) fase líquida não-ideal, mas tomando o gás como ideal; (c) a melhor solução possível. Compare os itens (a) a (c) a 1 bar e a 20 bar.

8.55 Use o ThermoSolver para determinar a temperatura e a composição do ponto de bolha de uma mistura líquida com fração molar igual a 0,2 de *n*-hexano, 0,25 de cicloexano, 0,25 de benzeno e 0,3 de tolueno, às pressões de 1 bar e 20 bar, usando (a) a lei de Raoult; (b) fase líquida não-ideal, mas tomando o gás como ideal; (c) a melhor solução possível. Compare os itens (a) a (c) a 1 bar e a 20 bar

8.56 Use o ThermoSolver para determinar a pressão e a composição do ponto de orvalho de uma mistura em fase vapor com fração molar igual a 0,25 de metanol, 0,35 de acetona e 0,4 de *n*-hexano, às temperaturas de 40°C e 200°C, usando (a) a lei de Raoult; (b) fase líquida não-ideal, mas tomando o gás como ideal; (c) a melhor solução possível. Compare os itens (a) a (c) a 40°C, e a 200°C.

8.57 Use o ThermoSolver para determinar a pressão e a composição do ponto de bolha de uma mistura líquida com fração molar igual a 0,25 de metanol, 0,35 de acetona e 0,4 de *n*-hexano, às temperaturas de 40°C e 200°C, usando (a) a lei de Raoult; (b) fase líquida não-ideal, mas tomando o gás como ideal; (c) a melhor solução possível. Compare os itens (a) a (c) a 40°C e a 200°C.

CAPÍTULO 9

Equilíbrio Químico

Objetivos do Estudo

Para demonstrar domínio do assunto do Capítulo 9, você deve ser capaz de:

- Determinar a composição de equilíbrio para um sistema com uma única reação química e com múltiplas reações químicas, dadas a estequiometria da reação, a temperatura e a pressão.
- Descrever o papel da termodinâmica *versus* o papel da cinética química na avaliação das reações químicas.
- Escrever uma reação química balanceada dado um conjunto completo ou incompleto de reagentes e produtos. Definir a extensão da reação e o coeficiente estequiométrico.
- Usar dados termoquímicos para determinar a constante de equilíbrio de uma reação química a uma dada temperatura.
- Para uma determinada estequiometria de reação e quantidade inicial dos reagentes, escrever a constante de equilíbrio em termos da extensão da reação para reações em fase gasosa, em fase líquida e reações heterogêneas para sistemas ideais e não-ideais.
- Dado um conjunto de espécies químicas de um sistema, utilizar a regra das fases de Gibbs para determinar quantas reações independentes precisam ser especificadas para se fixar o sistema. Escrever um conjunto apropriado de reações e resolvê-las usando a formulação da constante de equilíbrio. Alternativamente, obter a composição de equilíbrio pela minimização da energia de Gibbs.
- Descrever o papel do trabalho diferente do trabalho Pv em sistemas eletroquímicos. Definir os papéis do anodo, do catodo e do eletrólito em uma célula eletroquímica. Dada uma célula eletroquímica em termos de notação simbólica, identificar as reações de oxidação e de redução. Usar dados do potencial padrão de meia-célula para reações de redução, E°, de modo a calcular o potencial padrão de reação E°_{pn}. Usar a equação de Nernst para determinar o potencial em uma célula eletroquímica dadas uma reação e as concentrações dos reagentes.
- Definir os defeitos pontuais vistos a seguir e identificá-los como defeitos atômicos ou defeitos eletrônicos: *vacância, interstício, impureza substitucional, átomos trocados, elétron, buraco* e *dopante*.
- Usar a nomenclatura apropriada para escrever a forma simbólica de um defeito em uma rede cristalina. Escrever equações químicas balanceadas para defeitos em sólidos e aplicar os princípios do equilíbrio químico para escrever as expressões para a constante de equilíbrio em termos da concentração de defeitos. Descrever a formação de defeitos eletrônicos em semicondutores intrínsecos. Descrever o processo de dopagem por um conjunto de reações químicas envolvendo os defeitos apropriados.

Construir um diagrama de Brouwer para ilustrar o efeito da pressão parcial de gás na concentração de defeitos em um sólido.

▶ 9.1 INTRODUÇÃO

A análise de reações químicas é central para a profissão da engenharia química. Há uma possibilidade infinita de arranjos de ligações químicas entre os elementos para formar moléculas. O objetivo de se aplicar a análise de equilíbrio às reações químicas é determinar quanto os produtos são favorecidos dada uma composição elementar, uma temperatura e uma pressão. Porém, o equilíbrio químico não nos diz *nada* a respeito da rapidez com que uma reação ocorre; para responder a esta questão temos que estudar a cinética da reação. Podemos calcular o grau de avanço de uma determinada reação no equilíbrio sem conhecimento específico do seu mecanismo ou da sua cinética. Essa análise nos indica o máximo que uma reação pode avançar. Conseqüentemente, se a termodinâmica nos diz que uma determinada reação não avança de maneira significativa, não precisamos considerá-la. Por outro lado, somente quando a termodinâmica nos indica que a reação é possível é que precisamos considerar se podemos realizar a reação em um tempo razoável que possibilite a sua utilização.

Antes de aprendermos a calcular, por meio da termodinâmica, quão distante uma reação avançará em equilíbrio, é instrutivo explorar a diferença entre a termodinâmica e a cinética na análise de reações químicas. Para descobrir o papel de cada abordagem, consideremos a reação do brometo de hidrogênio com o butadieno mostrada na Figura 9.1*a*. Essas substâncias reagirão formando inicialmente no estado de transição o íon carbônio carregado positivamente, assinalado como "(22)" na figura, juntamente com um íon brometo carregado negativamente. O Br^- pode então *adicionar-se* em um de dois sítios do íon carbônio para formar 3–bromo–1–buteno ou 1–bromo–2–buteno, assinalados como "(20)" e "(21)", respectivamente. Cada uma dessas etapas requer que a espécie química supere uma "energia de ativação" característica, de modo a progredir ao longo de um determinado caminho de reação e formar produto. A quantidade relativa de cada produto depende da temperatura de reação. A −80°C, os produtos da reação são 80% de (20) e 20% de (21); entretanto, a 40°C, obtemos 20% de (20) e 80% de (21). Como se explica essa diferença na distribuição do produto?

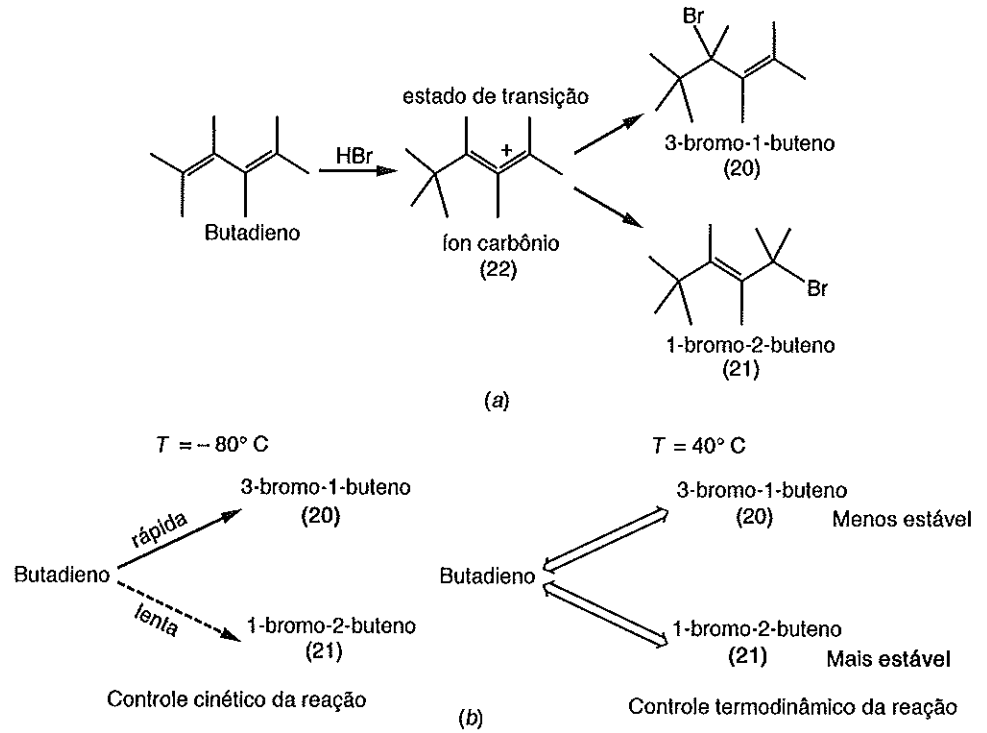


Figura 9.1 (*a*) Caminho de reação na adição do brometo de hidrogênio ao butadieno. (*b*) Controle cinético e termodinâmico na adição do brometo de hidrogênio ao butadieno.

Há uma grande dependência das velocidades de reação com a temperatura. Matematicamente, a velocidade de reação em geral é caracterizada por uma dependência exponencial com T, conforme dada pela expressão de Arrhenius. A uma temperatura baixa (−80°C), temos um **controle cinético**. A reação que produz (20) ocorre mais rapidamente, de modo que mais (20) é formado. Embora (20) seja menos estável que (21), formam-se mais (20) porque esse caminho tem uma energia de ativação menor que o caminho para a formação de (21); ou seja, (20) tem uma "barreira" de energia menor para ser superada. O controle cinético está ilustrado no lado esquerdo da Figura 9.1*b*. Nesse caso, a análise baseada no equilíbrio termodinâmico não se aplica. Por outro lado, quando a temperatura sobe, o sistema reacional tem energia suficiente para povoar todos os possíveis estados ao longo de ambos os caminhos de reação. Dito de outra maneira, a energia de ativação ao longo do caminho para (21) não limita o acesso a esse produto. Neste caso, todas as reações ocorrem mais rápido que a escala de tempo do processo. Assim, todos os estados no sistema podem estar povoados e a distribuição final do produto de reação representa aquela que minimiza a energia de Gibbs. Obtemos, assim, maior quantidade do produto que é favorecido em termos de energia. (Como discutiremos na Seção 9.2, também obtemos uma pequena quantidade do produto menos estável devido ao efeito da entropia). Esse regime é **termodinamicamente controlado**, como ilustra o lado direito da Figura 9.1*b*. Esta discussão é importante, pois serve como um alerta para as ciladas da análise termodinâmica de sistemas reacionais; os cálculos que vamos realizar neste capítulo são válidos apenas para o último caso, quando a reação é termodinamicamente controlada.

A Figura 9.1*b* ilustra os símbolos que usamos para distinguir esses dois casos. Para o controle cinético, utilizamos uma seta simples (→), indicando que a reação avança em uma dada direção, uma vez que ela é limitada pela velocidade. Para o controle termodinâmico, usamos uma seta dupla (⇄), indicando que a reação povoa todas as configurações de ligação possíveis e avança para o seu estado mais favorável (aquele em que há menor energia de Gibbs). Este capítulo trata somente do último caso. A pergunta fundamental que queremos responder é: "Qual é o efeito da temperatura, da pressão e da composição na **conversão de equilíbrio** em um sistema que reaja quimicamente?" Esta análise não nos indica nada sobre a **velocidade** com que uma reação química ocorre. Entretanto, ela nos indica até que ponto uma reação é possível. Tal como no equilíbrio de fases, usaremos a energia de Gibbs do sistema para estudar equilíbrios de reações químicas. Vamos considerar primeiramente uma reação específica para ilustrar o uso de G (Seção 9.2). Descreveremos em seguida o formalismo geral para uma única reação (Seções 9.3 a 9.5) e para várias reações (Seções 9.7 a 9.8).

▶ 9.2 REAÇÃO QUÍMICA E ENERGIA DE GIBBS

Nesta seção, vamos estudar um *exemplo específico* para ilustrar como o mesmo princípio que aplicamos para resolver problemas de equilíbrio de fases também se aplica ao equilíbrio químico: a minimização da energia de Gibbs. Como vimos, a energia de Gibbs representa um compromisso entre reduzir a energia de um sistema e maximizar sua entropia.

Considere a seguinte reação, que envolve gases **ideais** a baixa pressão

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl \tag{9.1}$$

Primeiro, vamos considerar o **efeito da energia** nesta reação química. Podemos determinar as energias relativas dos produtos *em relação* às dos reagentes observando as energias de dissociação de ligação (forças de ligação), $D_{i\text{-}j}$, das três diferentes substâncias envolvidas; esses valores são dados a seguir:

$$D_{H-H} = 4{,}5 \text{ eV}, \qquad D_{Cl-Cl} = 2{,}5 \text{ eV}, \qquad D_{H-Cl} = 4{,}5 \text{ eV} \tag{9.2}$$

Observando os valores destas energias de ligação vemos que, quando duas moléculas de HCl são formadas pela Reação (9.1), a energia das moléculas presentes será reduzida 2 eV; portanto, o HCl é favorecido em termos de energia (mais estável). Isto significa que a reação ocorrerá completamente? Como já vimos, a entropia também tem uma contribuição. Neste caso, se tivéssemos apenas produtos, teríamos HCl puro; entretanto, se restar algum reagente, temos três substâncias em uma mistura. Três substâncias podem se distribuir em muitas mais configurações do que uma substância pura. Conseqüentemente, a ocorrência de H_2 e Cl_2

sem reagir é mais favorecida **entropicamente**. Como ocorre o balanço entre essas duas tendências opostas? Novamente utilizamos a energia de Gibbs.

Antes de examinarmos como calcular a energia de Gibbs, é útil apresentarmos o conceito de **extensão da reação**. Este conceito é baseado no fato de que, uma vez que a composição inicial do sistema tenha sido especificada, estamos limitados pela Reação (9.1) em relação a possível composição do sistema uma vez que a reação tenha atingido o equilíbrio (ou qualquer avanço na direção do equilíbrio). Por exemplo, vamos considerar um sistema em que temos inicialmente 1 mol de H_2 (substância 1) e 1 mol de Cl_2 (substância 2) a uma pressão total de 1 bar. Essas substâncias podem reagir estequiometricamente para formar HCl (substância 3). A quantidade de cada substância com que terminamos é fixada por meio da Reação (9.1). Não importa quanto da substância 1 reaja, sempre será consumida uma quantidade igual de substância 2; portanto,

$$n_2 = n_1 \tag{9.3}$$

De modo análogo, a quantidade de substância 3 presente é simplesmente o produto que resulta da quantidade de substância 1 que reagiu. Como começamos com 1 mol da substância 1, podemos relacionar matematicamente quanto da substância 3 está presente sabendo quanto resta de substância 1, conforme se vê a seguir:

$$n_3 = 2(1 - n_1) \tag{9.4}$$

O exame das Equações (9.3) e (9.4) revela que a composição de todas as três substâncias pode ser determinada uma vez saibamos quanto a reação avançou. Em vez de fixar arbitrariamente as substâncias 2 e 3 em relação à substância 1, como fizemos na formulação das Equações (9.3) e (9.4), seria mais fácil se escrevêssemos o número de moles de todas as três substâncias em termos de quanto a reação avançou, ou seja, em termos da *extensão da reação*, ξ. Assinalamos uma substância, em geral o reagente limitante, na qual baseamos a extensão da reação e em seguida escrevemos as outras substâncias em relação à substância escolhida. Por exemplo, podemos definir ξ com base em quanto de H_2 reagiu. A extensão da reação também nos indica quanto de Cl_2 reagiu. Uma vez que começamos com 1 mol de cada substância, o número de moles de cada substância depois que a reação progrediu de uma extensão da reação, $\xi_{(9.1)}$, é dado por[1]

$$n_1 = 1 - \xi_{(9.1)} \tag{9.5}$$

e

$$n_2 = 1 - \xi_{(9.1)} \tag{9.6}$$

Qual é a unidade de ξ? De forma análoga, podemos relacionar quanto HCl foi formado com a extensão da reação:

$$n_3 = 2\xi_{(9.1)} \tag{9.7}$$

Neste caso, a possível extensão da reação vai de $\xi = 0$ mol (nenhuma reação) até $\xi = 1$ mol (reação completa).

Desejamos agora calcular a energia de Gibbs total do sistema cujo estado inicial foi descrito anteriormente para todas as possíveis extensões de reação; podemos então determinar em que composição a energia de Gibbs tem o menor valor. Esse mínimo na energia de Gibbs corresponde à conversão de equilíbrio. A energia de Gibbs total é dada pelas proporções apropriadas das energias de Gibbs parciais molares, como indica a Equação (6.34):

$$G = \sum n_i \overline{G}_i = \sum n_i \mu_i = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3 \tag{9.8}$$

na qual substituímos a energia de Gibbs parcial molar pelo potencial químico. O potencial químico de cada componente em um gás ideal é dado pela Equação (7.6):

$$\mu_i = g_i^o + RT \ln \frac{p_i}{1 \text{ bar}} \tag{9.9}$$

[1]As equações para ξ que são vistas a seguir só são válidas para a estequiometria de reação específica dada pela Reação (9.1) e são, portanto, escritas com o subscrito. O tratamento mais geral é apresentado na Seção 9.3.

em que o estado de referência é o estado de gás ideal à temperatura da reação e à pressão parcial de 1 bar (p_i tem então unidades de bar). Também devemos observar que, como especificamos a pressão do estado de referência, g_i^o é função *somente* da temperatura. A substituição da Equação (9.9) na Equação (9.8) fornece

$$G = n_1 g_1^o + n_2 g_2^o + n_3 g_3^o + RT(n_1 + n_2 + n_3) \ln P + RT[n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2 + n_3 \ln y_3] \quad (9.10)$$

O último termo na Equação (9.10) corresponde a uma diminuição na energia de Gibbs do sistema devido ao processo de mistura, ΔG_{mis}^{ideal}. Este termo quantifica a contribuição que a entropia exerce na determinação de G desse gás ideal. Se substituirmos a composição de cada substância pela extensão da reação usando as Equações (9.5) a (9.7), obtemos

termo 1

$$G = \boxed{(1-\xi)(g_1^o + g_2^o) + \xi g_3^o} + 2RT \ln P + RT[(1-\xi)\ln y_1 + (1-\xi)\ln y_2 + \xi \ln y_3] \quad (9.11)$$

A Figura 9.2 mostra um gráfico da energia de Gibbs dessa reação química, tal como dada pela Equação (9.11), como função de ξ. A contribuição devida às substâncias puras é assinalada como "termo 1" no gráfico e na Equação (9.11). Para obtermos a energia de Gibbs do sistema, temos que somar a energia de Gibbs de mistura ao termo 1, como ilustra a figura. O produto, a substância 3, tem uma energia de Gibbs menor que os reagentes, as substâncias 1 e 2. Entretanto, a conversão de equilíbrio não corresponde somente à substância 3 pura, mas à composição na qual a energia de Gibbs é um mínimo (como assinalado). Este resultado é devido ao termo de entropia de mistura na Equação (9.11). Novamente, temos uma troca entre entropia e energia. Se começarmos somente com as substâncias 1 e 2, como no exemplo anterior, seguiremos a seta para a direita até alcançarmos a menor energia de Gibbs. Esse ponto representará a conversão de equilíbrio. Ao contrário, se o sistema começa somente com a substância 3, ele pode minimizar sua energia de Gibbs indo na verdade para um estado de energia mais alta. Isto é representado pela seta que aponta para a esquerda na Figura 9.2. (Vemos aqui como as reações podem avançar "para a frente" e "para trás".) Esse aumento de energia é compensado por um aumento ainda maior na entropia. Contanto que o ganho de entropia exceda em valor a perda em energia, as substâncias 1 e 2 serão formadas. Em algum instante, no entanto, o termo de energia se torna importante. Nesse ponto, a energia de Gibbs é um mínimo e nós estamos novamente na conversão de equilíbrio. Não importa onde começamos! Dadas as mesmas T, P e proporção de elementos, sempre terminaremos com a mesma composição de equilíbrio.

Esta discussão ilustra a generalidade da aplicação da análise de equilíbrio a sistemas que reagem quimicamente. Uma vez que todas as configurações do sistema estejam adequada-

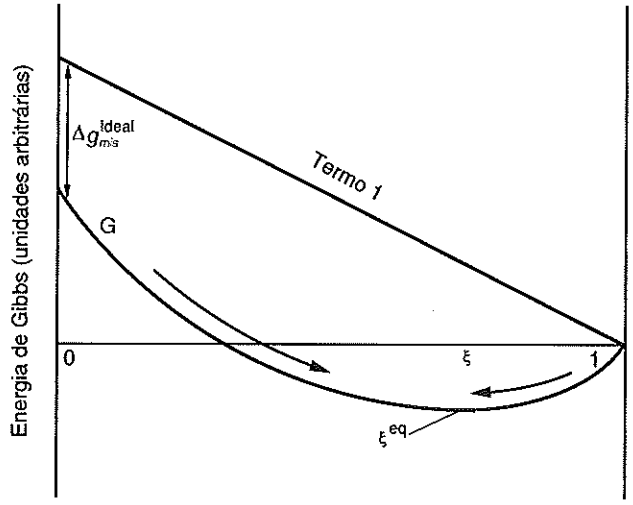


Figura 9.2 Minimização da energia de Gibbs para um sistema reacional com as substâncias 1, 2 e 3.

mente povoadas no equilíbrio (como ilustra a reação do butadieno mostrada na Figura 9.1*b*), não precisamos conhecer nem a composição inicial nem o mecanismo da reação para predizer em que configuração terminará o sistema em seu estado de equilíbrio. Precisamos somente especificar a quantidade de cada um dos elementos que estão presentes, a temperatura e a pressão do sistema.

▶ 9.3 EQUILÍBRIO COM UMA ÚNICA REAÇÃO

Até aqui, examinamos casos específicos para ilustrar o efeito da cinética *versus* a termodinâmica em sistemas reacionais (butadieno) e como a propriedade termodinâmica energia de Gibbs nos permite calcular as composições de equilíbrio quantificando o intercâmbio entre energia e entropia (HCl). Desejamos agora desenvolver uma abordagem geral de modo que possamos analisar o equilíbrio de reações químicas (equilíbrio químico) para qualquer sistema de interesse.

A reação que consideramos na Reação (9.1), formação de HCl a partir de H_2 e Cl_2, pode ser escrita como se segue:

$$A_1 + A_2 = 2A_3 \tag{9.12}$$

onde A_i representa o composto i da reação química, ou seja,

$$A_1 = H_2, \qquad A_2 = Cl_2, \qquad A_3 = HCl$$

onde substituímos a seta dupla da reação por um sinal de igualdade. Podemos reescrever a Equação (9.12) subtraindo $A_1 + A_2$ de cada um dos lados:

$$0 = 2A_3 - A_1 - A_2 \tag{9.13}$$

Para generalizar, podemos introduzir ν_i, o **coeficiente estequiométrico.** O coeficiente estequiométrico indica a proporção em que uma determinada substância é produzida, ou reage, para uma dada reação particular. A Equação (9.13) é escrita, então,

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 = 0 \tag{9.14}$$

onde $$\nu_1 = -1, \qquad \nu_2 = -1, \qquad \nu_3 = 2$$

Por convenção, o coeficiente estequiométrico é positivo para os produtos, negativo para os reagentes e zero para as substâncias inertes, isto é,

$$\nu_{\text{reagentes}} < 0, \qquad \nu_{\text{produtos}} > 0, \qquad \nu_{\text{substâncias inertes}} = 0 \tag{9.15}$$

Desejamos agora generalizar esta abordagem para qualquer reação possível. Isto é particularmente útil para tornar a análise do equilíbrio químico complexo mais adequada a soluções computacionais. Usando o formalismo desenvolvido no exemplo anterior, podemos descrever a estequiometria de qualquer reação química como se segue:

$$\sum \nu_i A_i = 0 \tag{9.16}$$

Definindo-se as substâncias, A_i, junto com seus coeficientes estequiométricos, ν_i, na Equação (9.16), uma determinada reação química está completamente especificada. Além disso, a produção ou consumo das substâncias que estão reagindo não é independente; na verdade, a Equação (9.16) fixa como o número de moles de cada uma das substâncias da reação varia. Para ilustrar esse ponto, considere a razão entre as variações do número de moles da substância 1 e da substância 2. Essa razão pode ser definida de acordo com a razão entre os respectivos coeficientes estequiométricos:

$$\frac{(\text{variação em moles})_1}{(\text{variação em moles})_2} = \frac{dn_1}{dn_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \tag{9.17}$$

ou rearranjado,

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} \tag{9.18}$$

Analogamente, entre as substâncias 1 e 3,

$$\frac{dn_1}{dn_3} = \frac{\nu_1}{\nu_3} \qquad \text{ou} \qquad \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_3}{\nu_3} \tag{9.19}$$

A variação do número de moles de todas as substâncias que estão reagindo é determinada pela estequiometria da reação específica definida na Equação (9.16). Como vimos no exemplo do HCl, podemos definir a *extensão da reação*, ξ,[2] que é formalmente dada por

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} \equiv d\xi \tag{9.20}$$

onde ξ é zero no estado inicial. A extensão da reação tem unidades de moles e é uma medida de quanto uma determinada reação progrediu. A extensão da reação é útil porque fornece uma única variável para relacionar como a quantidade de moles de cada substância na reação varia. Ela não está restrita a valores entre 0 e 1; pode ser até mesmo negativa se a reação progride na direção inversa daquela prevista ao se escrever a estequiometria de reação.

Podemos reescrever a Equação (9.20) para qualquer substância i:

$$dn_i = \nu_i d\xi \tag{9.21}$$

Integrando, com a condição inicial especificada pela definição de ξ, obtemos

$$n_i = n_i^o + \nu_i \xi \tag{9.22}$$

onde n_i^0 é a concentração inicial da substância i. Podemos somar todas as substâncias que estão presentes em uma determinada fase para obtermos o número total de moles naquela fase. Por exemplo, para a fase vapor:

$$n^v = \sum_{\text{vapor}} n_i = n^o + \nu\xi \tag{9.23}$$

onde

$$n^o = \sum_{\text{vapor}} n_i^o \qquad \text{e} \qquad \nu = \sum_{\text{vapor}} \nu_i \tag{9.24}$$

Além disso, a fração molar de cada substância na fase vapor é dada por

$$y_i = \frac{n_i}{n^v} = \frac{n_i^o + \nu_i\xi}{n^o + \nu\xi} \tag{9.25}$$

As Equações (9.22) e (9.25) nos permitem calcular a composição e as frações molares no vapor, respectivamente, de um sistema reacional baseado em ξ. Como um exemplo do cálculo das frações molares, considere a reação descrita na Figura 9.2. Nesse caso, $n^\circ = 2$ e $\upsilon = 0$; portanto,

$$y_{H_2} = \frac{1-\xi}{2}, \qquad y_{Cl_2} = \frac{1-\xi}{2}, \qquad \text{e} \qquad y_{HCl} = \xi \tag{9.26}$$

Equações análogas à Equação (9.23) e à (9.25) também podem ser escritas para fases líquida ou sólida presentes. Por exemplo, a fração molar na fase líquida é dada por

$$x_i = \frac{n_i}{n^l} = \frac{n_i^o + \nu_i\xi}{n^o + \nu\xi} \tag{9.27}$$

Na utilização das Equações (9.25) e (9.27) para reações heterogêneas, é importante lembrar de dividir somente pelo número total de moles das substâncias de uma dada fase.

[2] ξ é também chamado de *coordenada de reação* ou *grau de avanço da reação*.

▶ EXEMPLO 9..1
Extensão da Reação para a Fonte de Combustível de uma Célula Combustível

As células combustíveis fornecem uma fonte de energia alternativa atraente. Elas necessitam de um fluxo de alimentação de H_2 para operar. Considere uma célula combustível baseada na conversão direta de metanol para formar hidrogênio:

$$H_2O(g) + CH_3OH(g) \rightleftarrows CO_2(g) + 3H_2(g)$$

A reação é realizada a 60°C e sob baixa pressão, com o dobro de alimentação de água em relação ao metanol. A extensão da reação em equilíbrio é de $\xi = 0{,}87$. Quantos moles de H_2 podem ser produzidos por mol de CH_3OH na alimentação? Qual é a fração molar de H_2?

SOLUÇÃO Tomando-se por base 1 mol de metanol, a composição inicial pode ser escrita como:

$$n^o_{CH_3OH} = 1 \qquad \text{e} \qquad n^o_{H_2O} = 2$$

com o número de moles do produto igual a zero. Substituindo-se esses valores nas Equações (9.22) e (9.23), obtém-se

$$\begin{aligned}
n_{CH_3OH} &= n^o_{CH_3OH} + \nu_{CH_3OH}\xi &&= 1 - \xi \\
n_{H_2O} &= n^o_{H_2O} + \nu_{H_2O}\xi &&= 2 - \xi \\
n_{CO_2} &= n^o_{CO_2} + \nu_{CO_2}\xi &&= \xi \\
n_{H_2} &= n^o_{H_2} + \nu_{H_2}\xi &&= 3\xi \\
\hline
n^v &= n^o + \nu\xi &&= 3 + 2\xi
\end{aligned}$$

Observe que o número total de moles, n^v, pode ser obtido somando-se o número de moles de cada uma das substâncias. A resolução para o número de moles de H_2 fornece

$$n_{H_2} = 3\xi = 2{,}61 \text{ moles}$$

e uma fração molar de

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n^v} = \frac{3\xi}{3 + 2\xi} = 0{,}55 \qquad \blacktriangleleft$$

Podemos aplicar o formalismo geral previamente desenvolvido para o critério de equilíbrio químico. A temperatura e pressão constantes, a condição para o equilíbrio é a minimização da energia de Gibbs. A variação da energia de Gibbs é dada pela Equação (6.32):

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i \nu_i d\xi \tag{9.28}$$

onde usamos a Equação (9.21) para calcular dn_i. O sistema atinge o equilíbrio químico na extensão da reação em que a energia de Gibbs apresenta um mínimo. Aplicando esse critério à Equação (9.28), temos

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = \sum \mu_i \nu_i \tag{9.29}$$

Esta relação é o equivalente matemático da conversão de equilíbrio assinalada no mínimo de energia de Gibbs na Figura 9.2.

Para resolver a Equação (9.29), precisamos de uma equação para calcular o potencial químico. Como fizemos no caso do equilíbrio de fases, podemos relacionar o potencial químico com a fugacidade. Para escrever a expressão desejada precisamos de um estado de referência bem definido. Um estado de referência bastante comum, chamado *estado padrão*, é definido como a substância pura à temperatura da reação e à pressão de 1 bar (ou 1 atm, quando apropriado). Vamos trocar 1 atm e 1 bar livremente como a pressão do estado de referência. Como a energia de Gibbs tem somente uma fraca dependência em P, seu valor é, para todos os propósitos práticos, idêntico nessas duas pressões. Usando o estado padrão, podemos escrever o potencial químico como

$$\mu_i = g^o_i + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f^o_i} \tag{9.30}$$

onde a energia de Gibbs molar da substância pura, g^o_i, é função *somente da temperatura*. Como veremos brevemente, o uso do estado padrão como um estado de referência nos permite

utilizar uma vasta gama de dados termoquímicos tabelados. Substituindo a Equação (9.30) na Equação (9.29), obtemos:

$$0 = \sum \left[g_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right] \nu_i \tag{9.31}$$

e, rearranjando:

$$\boxed{\ln \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right)^{\nu_i} = -\frac{\sum \nu_i g_i^o}{RT} \equiv -\frac{\Delta g_{rxn}^o}{RT}} \tag{9.32}$$

onde usamos a identidade matemática de que a soma dos logaritmos é igual ao log do produto. Também definimos um novo termo, $\Delta g_{rxn}^o = \sum \nu_i g_i^o$, que é a energia de Gibbs de reação. Esta é calculada tendo-se como base as energias de Gibbs dos componentes puros multiplicadas pelos coeficientes estequiométricos das substâncias que estão reagindo. Para uma determinada estequiometria de reação, este termo é uma função *somente* da temperatura.

Examinando a Equação (9.32), vemos que, de certo modo, dividimos nosso problema de equilíbrio químico em duas partes: uma representada pelo lado esquerdo da equação e a segunda pelo lado direito. Para resolver o lado esquerdo, precisamos utilizar a formulação de extensão da reação desenvolvida anteriormente. É nesse termo que as variáveis de processo, tais como a composição de alimentação e a pressão de reação, afetam o valor de ξ. Os detalhes dessa parte do cálculo do equilíbrio químico serão analisados na Seção 9.5. A solução do lado direito, por outro lado, depende simplesmente da determinação do valor de Δg_{rxn}^o. Como acabamos de ver, Δg_{rxn}^o depende somente da temperatura do sistema. *Assim, uma vez que a estequiometria de reação tenha sido definida, a temperatura de reação é a única variável que precisa ser especificada para se resolver o lado direito da Equação 9.32.*

Como a determinação do lado direito da Equação (9.32) requer somente a T de reação, damos a esse lado uma denominação específica, constante de equilíbrio, K, que é definida como se segue:

$$\ln K \equiv -\frac{\Delta g_{rxn}^o}{RT} \tag{9.33}$$

onde o logaritmo natural é usado para simplificar o lado esquerdo da Equação (9.32). Observe que a constante de equilíbrio só é "constante" a uma determinada temperatura, isto é,

$$K = f(\text{somente de } T) \tag{9.34}$$

Podemos simplificar agora os nossos critérios para o equilíbrio químico como se segue:

$$\boxed{\prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right)^{\nu_i} \equiv K} \tag{9.35}$$

Na Seção 9.4 vamos estudar como obter K a qualquer temperatura a partir dos dados termoquímicos disponíveis, enquanto analisarmos como relacionar o lado esquerdo com a extensão da reação na Seção 9.5.

▶ 9.4 CÁLCULO DE *K* A PARTIR DE DADOS TERMOQUÍMICOS

Para determinar K, em geral usamos os dados termoquímicos disponíveis (Δg_i, Δh_i ou combinações de propriedades de substâncias puras) para calcular a energia de Gibbs de reação. Obtemos, assim, K através da Equação (9.33). Vamos inicialmente mostrar como calcular K a partir de Δg_{rxn}^0 a 298 K; depois estudaremos como determinar Δg_{rxn}^o a qualquer T. O Apêndice F fornece uma lista de fontes na qual habitualmente encontramos dados de propriedades termodinâmicas.

Cálculo de *K* por Meio da Energia de Gibbs de Formação

Os dados termoquímicos mais comuns disponíveis para o cálculo da constante de equilíbrio estão em forma da energia de Gibbs de formação, Δg_f°; o Apêndice A.3 mostra alguns valores representativos a 25°C e 1 bar. A energia de Gibbs de formação é definida de maneira análoga à da entalpia de formação, definida na Seção 2.6. Ela é igual à energia de Gibbs de reação quando a substância de interesse é formada a partir dos elementos puros que a constituem, tal como encontrados na natureza, isto é,

$$\text{elementos} \xleftrightarrow{\Delta g_f} \text{substância } i \tag{9.36}$$

A energia de Gibbs de formação de um elemento puro, tal como é encontrado na natureza, é zero.

Com as energias de Gibbs de formação disponíveis, o cálculo da energia de Gibbs de reação é direto. Esse tipo de caminho para o cálculo da energia de Gibbs de reação a 298 K é ilustrado na Figura 9.3. Nos caminhos (cálculos) tracejados, os reagentes são primeiramente decompostos nos seus elementos constituintes, tal como encontrados na natureza. Essa parte do caminho é dada por Δg_1. Deixa-se então que os elementos constituintes reajam para formar os produtos, dados por Δg_2. Os coeficientes estequiométricos dos reagentes são negativos, o que faz com que o sinal de Δg_1 seja consistente com a definição anterior da energia de Gibbs de formação. Igualando os dois caminhos, temos

$$\Delta g^\circ_{\text{rxn},298} = \Delta g_1 + \Delta g_2 = \sum_{\text{reagentes}} \nu_i \left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_i + \sum_{\text{produtos}} \nu_i \left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_i = \sum \nu_i \left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_i \tag{9.37}$$

Assim, se energias de Gibbs de formação forem disponíveis para todas as substâncias da reação química de interesse, pode-se determinar a energia de Gibbs de reação multiplicando-se o Dg_f de cada substância pelo seu coeficiente estequiométrico. Em suma,

$$\Delta g^\circ_{\text{rxn}} = \sum \nu_i g_i^\circ = \sum \nu_i (\Delta g_f^\circ)_i \tag{9.38}$$

▶ EXEMPLO 9.2
Cálculo de *K* a 298 K

Calcule a constante de equilíbrio a 298 K para a reação do Exemplo 9.1:

$$H_2O(g) + CH_3OH(g) \rightleftarrows CO_2(g) + 3H_2(g)$$

SOLUÇÃO A constante de equilíbrio pode ser determinada a partir da energia de Gibbs de formação. Neste caso, a Equação (9.38) pode ser escrita como se segue:

$$\Delta g^\circ_{\text{rxn},298} = \sum \nu_i \left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_i = \left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_{CO_2} + 3\left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_{H_2} - \left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_{H_2O} - \left(\Delta g^\circ_{f,298}\right)_{CH_3OH}$$

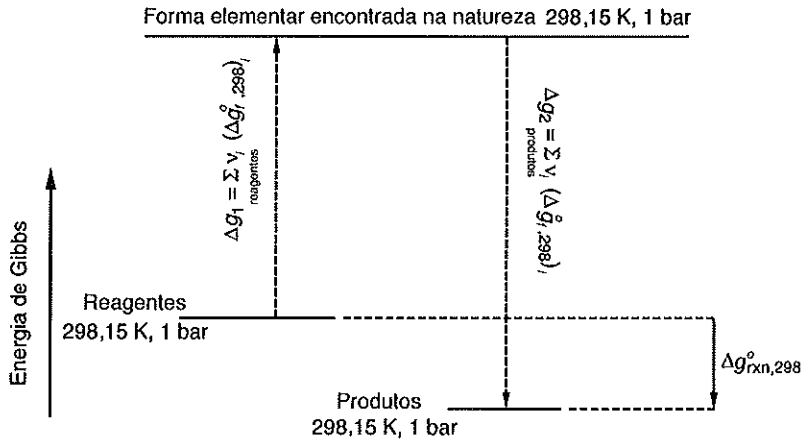


Figura 9.3 Caminho de cálculo de Δg° a partir das energias de Gibbs padrões de formação, $(\Delta g_f^\circ)_i$.

Tomando valores do Apêndice A.3, temos:

$$\Delta g^o_{rxn,298} = (-394{,}36) + 3(0) - (-228{,}57) - (-161{,}96) = -3{,}83\,[\text{kJ/mol}]$$

Embora a água não exista como um gás nessas condições, o estado gasoso hipotético foi usado para a água. Uma aplicação prática poderia ser, por exemplo, a primeira etapa no cálculo de K para a reação descrita no Exemplo 9.1. A etapa seguinte seria levar em conta a dependência de K como função da temperatura (na próxima seção) e determinar a constante de equilíbrio a 60°C, onde a H_2O existe como um gás a baixa pressão. Substituindo os valores apropriados (em unidades de SI) na Equação (9.33), temos

$$K_{298} = \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{298}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-3.830}{(8{,}314)(298{,}15)}\right) = 4{,}69 \quad \blacktriangleleft$$

A Dependência de K como Função da Temperatura

A maioria das reações que desejamos analisar está a temperaturas diferentes de 25°C. Se as energias de Gibbs de formação (ou outros dados equivalentes) estão disponíveis à temperatura de reação, a constante de equilíbrio pode ser calculada diretamente pela Equação (9.33). Entretanto, freqüentemente os dados para o cálculo da energia de Gibbs de reação estão disponíveis a uma temperatura diferente da temperatura de interesse (geralmente, a 25°C). Determinando a dependência de K como função da temperatura, podemos calcular a constante de equilíbrio de qualquer reação a qualquer temperatura a partir de um conjunto de dados da energia de Gibbs.

Para calcular a dependência de K como função da temperatura, vamos utilizar uma vez mais a rede termodinâmica para obter uma relação entre as propriedades desejadas. Desejamos encontrar $d\ln K/dT$. Contudo, pela Equação (9.33) temos

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{d(\Delta g^o_{rxn}/RT)}{dT} \tag{9.39}$$

Aplicando a regra do produto na Equação (9.39), obtemos:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta g^o_{rxn}}{RT^2} - \frac{1}{RT}\frac{d\Delta g^o_{rxn}}{dT} = \frac{\Delta g^o_{rxn}}{RT^2} + \frac{\Delta s^o_{rxn}}{RT} \tag{9.40}$$

Uma vez que estamos a pressão constante, usamos a relação entre propriedades termodinâmicas dada pela Equação (5.14), $(\partial \Delta g^o_{rxn}/\partial T)_P = -\Delta s^o_{rxn}$. Por definição,

$$\Delta g^o_{rxn} = \Delta h^o_{rxn} - T\Delta s^o_{rxn} \tag{9.41}$$

assim,

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta h^o_{rxn}}{RT^2} \tag{9.42}$$

onde a entalpia de reação, Δh^o_{rxn}, é definida pela Equação (2.72) como se vê a seguir

$$\Delta h^o_{rxn} = \sum \nu_i h^o_i = \sum \nu_i \left(\Delta h^o_f\right)_i \tag{9.43}$$

O exame da Equação (9.42) mostra que, para reações exotérmicas ($\Delta h^o_{rxn} < 0$), a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, uma vez que RT^2 é sempre maior que zero. Para reações endotérmicas ($\Delta h^o_{rxn} > 0$), a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

Δh^o_{rxn} = Constante

Para pequenas faixas de temperatura ou cálculos aproximados, podemos admitir que Δh^o_{rxn} seja independente da temperatura. Se separamos as variáveis (na Equação 9.42), obtemos

$$d\ln K = \left(\frac{\Delta h^o_{rxn}}{R}\right)\frac{dT}{T^2} \tag{9.44}$$

A integração da Equação (9.44) fornece

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta h^o_{rxn}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{9.45}$$

Se temos dados para K, disponíveis a 298 K, a Equação (9.45) torna-se

$$\ln\frac{K_T}{K_{298}} = -\frac{\Delta h^o_{rxn}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) \tag{9.46}$$

▶ EXEMPLO 9.3
Cálculo de K a 60°C por Meio de K_{298}

Calcule a constante de equilíbrio, a 60°C, para a reação do Exemplo 9.1:

$$H_2O(g) + CH_3OH(g) \rightleftarrows CO_2(g) + 3H_2(g)$$

SOLUÇÃO Do Exemplo 9.2,

$$K_{298} = 4{,}69$$

Podemos encontrar a entalpia de reação a partir das entalpias de formação:

$$\Delta h^o_{rxn} = \sum \nu_i \left(\Delta h^o_f\right)_i = \left(\Delta h^o_f\right)_{CO_2} + 3\left(\Delta h^o_f\right)_{H_2} - \left(\Delta h^o_f\right)_{H_2O} - \left(\Delta h^o_f\right)_{CH_3OH}$$

Usando os valores do Apêndice A.3:

$$\Delta h^o_{rxn,298} = (-393{,}51) + 3(0) - (-241{,}82) - (-200{,}66) = 48{,}97\ [\text{kJ/mol}]$$

Usando esse valor na Equação (9.35):

$$\ln\frac{K_{333}}{4{,}69} = -\frac{48.970}{8{,}314}\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{298}\right) = 2{,}08$$

Resolvendo para a constante de equilíbrio:

$$K_{333} = 37{,}44$$

O valor da constante de equilíbrio dessa reação aumenta uma ordem de grandeza quando a temperatura aumenta de 25° para 60°C. ◀

$\Delta h^o_{rxn} = \Delta h^o_{rxn}(T)$

Em geral, a entalpia de reação é uma função da temperatura, ou seja, $\Delta h^o_{rxn} = \Delta h^o_{rxn}(T)$. Esta dependência pode ser quantificada por meio da capacidade calorífica, $c_{P,i}$, de cada uma das substâncias que participam da reação. Em geral, a capacidade calorífica pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{(c_p)_i}{R} = A_i + B_iT + C_iT^2 + D_iT^{-2} + E_iT^3 \tag{9.47}$$

A entalpia de reação a qualquer temperatura T foi determinada a partir do Exemplo 2.14 como se mostra a seguir:

$$\Delta h^o_{rxn,T} = \Delta h^o_{rxn,298} + \int_{298}^{T}\left(R\sum_i \nu_i\left(A_i + B_iT + C_iT^2 + \frac{D_i}{T^2} + E_iT^3\right)\right)dT \tag{9.48}$$

onde a entalpia de reação a 298 K, $\Delta h^o_{rxn,\,298}$, é calculada a partir de uma tabela de entalpias padrão de formação (por exemplo, veja o Apêndice A.3). Integrando a Equação (9.48), temos

$$\Delta h^o_{rxn,T} = \Delta h^o_{rxn,298} + R\left[\Delta A(T - 298) + \frac{\Delta B}{2}\left(T^2 - 298^2\right) + \frac{\Delta C}{3}\left(T^3 - 298^3\right)\right.$$
$$\left. -\Delta D\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) + \frac{\Delta E}{4}\left(T^4 - 298^4\right)\right] \tag{9.49}$$

onde
$$\Delta A = \sum_i \nu_i A_i, \qquad \Delta B = \sum_i \nu_i B_i, \qquad \Delta C = \sum_i \nu_i C_i,$$
$$\Delta D = \sum_i \nu_i D_i, \qquad \text{e} \qquad \Delta E = \sum_i \nu_i E_i. \tag{9.50}$$

A substituição da Equação (9.49) na Equação (9.42) dá

$$\frac{d\ln K}{dT} = \left[\frac{\Delta h^o_{rxn,298}}{R} + \Delta A(T - 298) + \frac{\Delta B}{2}\left(T^2 - 298^2\right) + \frac{\Delta C}{3}\left(T^3 - 298^3\right) - \Delta D\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) + \frac{\Delta E}{4}\left(T^4 - 298^4\right)\right] \Big/ T^2 \tag{9.51}$$

Integrando a Equação (9.51), obtemos:

$$\ln\left(\frac{K_T}{K_{298}}\right) = \left\{\begin{array}{l} \left[-\dfrac{\Delta h^o_{rxn,298}}{R} + \Delta A(298) + \dfrac{\Delta B}{2}\left(298^2\right) + \dfrac{\Delta C}{3}\left(298^3\right) \right. \\ \left. \quad - \dfrac{\Delta D}{298} + \dfrac{\Delta E}{4}\left(298^4\right)\right]\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{298}\right) \\ \quad + \Delta A \ln\left(\dfrac{T}{298}\right) + \dfrac{\Delta B}{2}(T - 298) + \dfrac{\Delta C}{6}\left(T^2 - 298^2\right) \\ \quad + \dfrac{\Delta D}{2}\left(\dfrac{1}{T^2} - \dfrac{1}{298^2}\right) + \dfrac{\Delta E}{12}\left(T^3 - 298^3\right) \end{array}\right\} \tag{9.52}$$

onde a constante de equilíbrio a 298 K, K_{298}, é calculada por meio de uma tabela da energia de Gibbs padrão de formação (por exemplo, veja o Apêndice A.3). O programa ThermoSolver pode ser utilizado para resolver a Equação (9.52) para reações que contenham substâncias presentes no banco de dados.

▶ EXEMPLO 9.4
Cálculo de K_T

Desejamos produzir formaldeído, CH_2O, pela pirólise em fase gasosa do metanol, CH_4O, de acordo com

$$CH_4O(g) \rightleftarrows CH_2O(g) + H_2(g)$$

(a) Qual é a constante de equilíbrio à temperatura ambiente? Você esperaria um rendimento apreciável do produto?
(b) Considere a reação a 600°C e 1 bar. Qual é a constante de equilíbrio:
(i) supondo-se Δh^o_{rxn} = constante?
(ii) usando $\Delta h^o_{rxn} = \Delta h^o_{rxn}(T)$?

SOLUÇÃO Primeiramente, temos que conseguir os dados termoquímicos apropriados. Os dados dos Apêndices A.2 e A.3 estão resumidos na Tabela E9.4.

TABELA E9.4 Resumo dos Dados Termoquímicos Provenientes dos Apêndices A.2 e A.3

	CH_4O	CH_2O	H_2
$\left(\Delta g^o_{f,298}\right)_i$ [kJ/mol]	−162,0	−110,0	0
$\left(\Delta h^o_{f,298}\right)_i$ [kJ/mol]	−200,7	−116,0	0
ν_i	−1	1	1
A_i	2,211	2,264	3,249
B_i	$1{,}222 \times 10^{-2}$	$7{,}022 \times 10^{-3}$	$0{,}422 \times 10^{-3}$
C_i	$-3{,}450 \times 10^{-6}$	$-1{,}877 \times 10^{-6}$	—
D_i	—	—	$0{,}083 \times 10^{5}$

(a) A constante de equilíbrio a 25°C pode ser calculada a partir da energia de Gibbs de reação. Da Tabela E9.4:

$$\Delta g^o_{\text{rxn},298} = \sum \nu_i \left(\Delta g^o_{f,298}\right)_i = \left(\Delta g^o_{f,298}\right)_{CH_2O} + \left(\Delta g^o_{f,298}\right)_{H_2} - \left(\Delta g^o_{f,298}\right)_{CH_4O}$$
$$= 52{,}0\,[\text{kJ/mol}]$$

assim, $$K_{298} = \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{\text{rxn},298}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{52.000}{(8{,}314)(298{,}15)}\right) = 7{,}64 \times 10^{-10}$$

Este valor é 11 ordens de grandeza menor que no Exemplo 9.2. Uma vez que a constante de equilíbrio representa o grau ao qual os produtos se formam, esse resultado indica que muito pouco formaldeído se forma a 298 K. Este exemplo ilustra a grande faixa de valores que uma constante de equilíbrio pode assumir. Usamos um estado gasoso hipotético para o metanol, uma vez que ele existe como um líquido a 298 K e 1 atm, mas como um gás a 600°C.

(b) (i) Para calcular K a 600°C, precisamos da entalpia de reação. Esse valor pode ser calculado a 298 K a partir dos dados termoquímicos da Tabela E9.4. Somando as entalpias de formação, temos:

$$\Delta h^o_{\text{rxn},298} = \sum \nu_i \left(\Delta h^o_{f,298}\right)_i = \left(\Delta h^o_{f,298}\right)_{CH_2O} + \left(\Delta h^o_{f,298}\right)_{H_2} - \left(\Delta h^o_{f,298}\right)_{CH_4O} = 84{,}7\,[\text{kJ/mol}]$$

Como essa reação é endotérmica, K aumenta com a T. Aplicando a Equação (9.46), temos:

$$\ln\frac{K_{873}}{7{,}64 \times 10^{-10}} = -\frac{84.700}{8{,}314}\left(\frac{1}{873} - \frac{1}{298}\right) = 22{,}5$$

Resolvendo para a constante de equilíbrio:

$$K_{873} = 4{,}63$$

Este resultado indica que a 600°C obtemos uma quantidade apreciável do produto.

(ii) Para levar em conta a variação da entalpia de reação com a temperatura, temos que usar os dados de capacidade calorífica. Utilizando a Tabela E9.4, obtemos

$$\Delta A = \sum_i \nu_i A_i = 3{,}302$$

$$\Delta B = \sum_i \nu_i B_i = -4{,}776 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = \sum_i \nu_i C_i = 1{,}57 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = \sum_i \nu_i D_i = 0{,}083 \times 10^{5}$$

Substituindo esses valores na Equação (9.52):

$$\ln\left(\frac{K_{873}}{7{,}64 \times 10^{-10}}\right) = \left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{84.700}{8{,}314} + (3{,}302)(298) - \frac{4{,}776 \times 10^{-3}}{2}(298^2) \right. \\ \left. + \frac{1{,}57 \times 10^{-6}}{3}(298^3) - \frac{0{,}083 \times 10^{5}}{298}\right]\left(\frac{1}{873} - \frac{1}{298}\right) \\ + 3{,}302 \ln\left(\frac{873}{298}\right) - \frac{4{,}776 \times 10^{-3}}{2}(873 - 298) \\ + \frac{1{,}57 \times 10^{-6}}{6}(873^2 - 298^2) + \frac{0{,}083 \times 10^{5}}{2}\left(\frac{1}{873^2} - \frac{1}{298^2}\right) \end{array} \right\}$$

Executando o cálculo do lado direito, temos

$$\ln\left(\frac{K_{873}}{7{,}64 \times 10^{-10}}\right) = 23{,}2$$

que resulta em

$$K_{573} = 8{,}67$$

O pressuposto de capacidades caloríficas constantes resultou em uma constante de equilíbrio que é aproximadamente metade desse valor. ◀

▶ 9.5 RELAÇÃO ENTRE A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E AS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS QUE PARTICIPAM DA REAÇÃO

Acabamos de aprender como calcular o valor da constante de equilíbrio para uma reação a qualquer temperatura. O exame da Equação (9.35) mostra que a constante de equilíbrio também está relacionada com as fugacidades dos reagentes e dos produtos. Utilizaremos agora o que aprendemos sobre a fugacidade e estados de referência para relacionar a constante de equilíbrio diretamente com a extensão da reação. Conforme vimos no Exemplo 9.1, com o valor de ξ conhecido, é imediato o cálculo das concentrações e das frações molares em equilíbrio. Uma vez que já aprendemos como calcular as fugacidades para a fase vapor e para fases condensadas, já temos o formalismo pelo qual podemos alcançar nosso objetivo. Vamos considerar inicialmente reações em fase gasosa.

A Constante de Equilíbrio para uma Reação em Fase Gasosa

Lembre-se de que nosso estado de referência para a fase gasosa é uma pressão suficientemente baixa para que o gás se comporte como um gás ideal. Para o caso dos cálculos para reações químicas, em geral escolhemos a pressão do estado padrão como sendo 1 bar (ou 1 atm). Para a maioria dos gases, as interações intermoleculares são desprezíveis a 1 bar e a suposição de gás ideal é válida. Porém, se o gás não for ideal nessa pressão, consideramos uma pressão suficientemente baixa para que ele se comporte como um gás ideal e então extrapolamos de volta para a pressão de 1 bar, admitindo o gás como ideal. Nesse caso, o estado padrão representa o estado de um gás ideal hipotético a 1 bar no qual "desligamos" as interações intermoleculares do gás real. Em qualquer um dos casos, a fugacidade do estado padrão torna-se

$$f_i^o = 1 \text{ bar} \tag{9.53}$$

Para esta escolha, a Equação (9.35) torna-se

$$K = \prod \left(\hat{f}_i\,[\text{bar}]\right)^{\nu_i} = \prod \left(y_i \hat{\varphi}_i P[\text{bar}]\right)^{\nu_i} \tag{9.54}$$

A pressão na Equação (9.54) está escrita em bar uma vez que a fugacidade do estado de referência tem unidades de bar. A partir desse ponto, essas unidades estarão implícitas.
Lembre-se, da Seção 7.3, que existem três níveis de rigor na obtenção do coeficiente de fugacidade:

(a) $\hat{\varphi}_i = \hat{\varphi}_i$
Esta é a solução rigorosa, na qual o coeficiente de fugacidade depende da concentração.

(b) $\hat{\varphi}_i = \varphi_i$ primeira aproximação (regra de Lewis da fugacidade)
Neste caso, aproximamos o coeficiente de fugacidade da substância *i* na mistura pelo coeficiente de fugacidade da substância pura, que é, portanto, independente da concentração.

(c) $\hat{\varphi}_i = 1$ segunda aproximação (gás ideal)

O caso (a) requer uma solução iterativa, pois as concentrações de equilíbrio têm que ser conhecidas para que se possa calcular o coeficiente de fugacidade. Entretanto, precisamos do coeficiente de fugacidade para calcular as concentrações de equilíbrio. Em geral não abordamos o equilíbrio químico com esse nível de rigor, mas usamos o caso (b) ($\hat{\varphi}_i = \varphi_i$). Para o caso (b), a Equação (9.54) pode ser escrita como

$$K = \prod (y_i)^{\nu_i} \prod (\varphi_i)^{\nu_i} P^{\nu} \tag{9.55}$$

Para um *gás ideal* [caso (c)], a Equação (9.55) pode ser ainda mais simplificada, fornecendo

$$K = \prod (y_i)^{\nu_i} P^{\nu} \qquad \text{(gás ideal)} \tag{9.56}$$

▶ EXEMPLO 9.5
Efeito das Condições de Reator na Extensão da Reação

Considere a seguinte reação geral em fase gasosa:

$$\boxed{aA(g) + bB(g) \rightleftarrows cC(g) + dD(g)} \tag{E9.5A}$$

O reator a pressão constante também contém uma substância inerte, *I*. Descreva como as seguintes condições do reator afetam o rendimento dos produtos da reação: **(a)** temperatura; **(b)** pressão; **(c)** adição de substância inerte; **(d)** quantidade adicional de reagente (não-estequiométrico) na alimentação.

SOLUÇÃO O número total de moles no reator é

$$n_T^v = n_A + n_B + n_C + n_D + n_I$$

A Equação (9.55) pode ser escrita como:

$$K = \frac{\left(\frac{n_C}{n_T^v}\right)^c \left(\frac{n_D}{n_T^v}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_T^v}\right)^a \left(\frac{n_B}{n_T^v}\right)^b} \left[\prod (\varphi_i)^{\nu_i}\right] P^{\nu}$$

e, após um rearranjo,

$$\frac{K(n_T^v)^{\nu}}{\left[\prod (\varphi_i)^{\nu_i}\right] P^{\nu}} = \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b} \tag{E9.5B}$$

Estamos agora prontos para considerar como a variação das condições do reator podem afetar a conversão de equilíbrio dessa reação em fase gasosa.

(a) Uma variação da *temperatura* afeta principalmente *K* (e, em muito menor extensão, φ_i). Podemos rearranjar a Equação (E9.5B) como se segue:

$$\frac{K}{\left[\prod (\varphi_i)^{\nu_i}\right]} = \left[\frac{P^{\nu}}{(n_T^v)^{\nu}}\right] \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b} \tag{E9.5C}$$

onde mantivemos os termos dependentes da temperatura no lado esquerdo da Equação (E9.5C). Conforme discutimos na Seção 9.4, em uma reação exotérmica, *K* diminui quando a temperatura aumenta; portanto, o lado direito também tem que diminuir. O equilíbrio será deslocado para a esquerda na Equação (E9.5A), diminuindo n_C e n_D e aumentando n_A e n_B. Assim, a conversão de equilíbrio e o rendimento potencial do produto diminuirão. Ao contrário, a conversão de equilíbrio de uma reação endotérmica aumenta com o aumento da temperatura.

(b) A *pressão* afeta principalmente o termo P^{ν} (e, em menor extensão, φ_i). *K* é independente da pressão. Rearranjando a Equação (E9.5B), obtemos

$$\frac{1}{P^{\nu}\left[\prod (\varphi_i)^{\nu_i}\right]} = \left[\frac{1}{K(n_T^v)^{\nu}}\right] \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b}$$

Assim, o efeito da pressão dependerá principalmente do sinal de υ. Se o número de moles dos produtos for maior que o número de moles dos reagentes, υ é positivo. Neste caso, usando um argumento semelhante ao da parte (a), um aumento na pressão diminui a conversão de equilíbrio. A contrário, se houver mais reagentes que produtos, a conversão aumenta com o aumento da pressão. Este fato é uma reafirmação do princípio de Le Châtelier, ensinado na química geral. Se o número de moles dos reagentes é igual ao número de moles dos produtos, então a pressão só afeta fracamente a conversão de equilíbrio através de φ_i.

(c) A *adição de substância inerte* afeta n_T^v, que também depende do sinal de υ. Rearranjando a Equação (E9.5B), obtemos

$$(n_T^v)^{\nu} = \left[\frac{P^{\nu}\left[\left(\prod \varphi_i\right)^{\nu_i}\right]}{K}\right] \frac{(n_C)^c (n_D)^d}{(n_A)^a (n_B)^b}$$

Se existem mais moles dos produtos do que de reagentes ($\upsilon > 0$), um aumento do número de moles da substância inerte aumenta a conversão de equilíbrio. Ao contrário, se existem mais moles de reagentes do que de produtos, a conversão diminui quando se adiciona uma substância inerte. Se o número de moles dos reagentes é igual ao número de moles dos produtos, não há qualquer efeito na adição de uma substância inerte. Esse efeito pode ser entendido em uma escala molecular. Quando consideramos uma reação com mais moles de produtos do que de reagentes ($\upsilon > 0$), um número maior de moléculas diferentes tem que colidir (uma encontrar a outra) para a reação inversa ocorrer, quando comparada com a reação direta. A adição de uma substância inerte torna então mais difícil a reação inversa comparada com a reação direta, uma vez que a substância inerte cria mais dificuldades para um maior número de moléculas de produto se encontrarem. Assim, a reação direta será maior que a reação inversa em relação ao caso em que não há substância inerte e a conversão de equilíbrio será maior.

(d) Se houver *uma quantidade adicional de reagente na alimentação*, o denominador no lado direito exige uma conversão maior para satisfazer a Equação (E9.5B). Assim, uma quantidade adicional de reagente na alimentação aumentará a conversão do outro reagente (limitante). ◀

▶ EXEMPLO 9.6
Cálculo da Extensão da Reação em Fase Gasosa com Δh^o_{rxn} = Constante

Considere a produção de etileno a partir da decomposição unimolecular do etano tal como mostra a reação a seguir:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$$

A uma temperatura de 1000°C e pressão de 1 bar, qual é a composição de equilíbrio do sistema? Admita Δh^o_{rxn} = constante.

SOLUÇÃO Com os dados do Apêndice A.3, podemos construir a Tabela E9.6. A última linha da Tabela E9.6 fornece a entalpia e a energia de Gibbs de reação calculadas pela soma dos valores de cada substância multiplicadas pelos coeficientes estequiométricos. Somente o etano está presente na alimentação; conseqüentemente, $n^o_{C_2H_6} = 1$. Podemos escrever o número de moles e as frações molares em termos da extensão da reação de acordo com as Equações (9.22) e (9.25), respectivamente:

$$\begin{aligned} n_{C_2H_6} &= 1 - \xi \\ n_{C_2H_4} &= \xi \\ n_{H_2} &= \xi \\ \hline n^v &= 1 + \xi \end{aligned} \qquad \begin{aligned} y_{C_2H_6} &= \frac{n_{C_2H_6}}{n^v} = \frac{1-\xi}{1+\xi} \\ y_{C_2H_4} &= \frac{n_{C_2H_4}}{n^v} = \frac{\xi}{1+\xi} \\ y_{H_2} &= \frac{n_{H_2}}{n^v} = \frac{\xi}{1+\xi} \end{aligned}$$

Simplesmente somamos o número de moles de cada substância para obter o número total de moles na fase vapor, n^v. Como alternativa, poderíamos ter usado a Equação (9.23). Uma vez que estamos a baixa pressão, admite-se o comportamento de gás ideal. Assim, por meio da Equação (9.56) a constante de equilíbrio pode ser escrita como:

$$K = \prod (y_i)^{\nu_i} P^{\upsilon} = \frac{y_{C_2H_4}\, y_{H_2}}{y_{C_2H_6}} P$$

onde $\upsilon = (-1 + 1 + 1) = 1$. Expressando K em termos da extensão da reação, temos

$$K = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} P = \frac{\xi^2}{(1-\xi^2)} P$$

TABELA E9.6 Resumo dos Dados Termoquímicos Obtidos do Apêndice A.3

Substância	ν_i	Δh^o_f	Δg^o_f
C_2H_6	−1	−84,68 kJ/mol	−32,84 kJ/mol
C_2H_4	1	52,26	68,15
H_2	1	0	0
$\sum \nu_i(\ )_i$	1	136,94	100,99

rearranjando,

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{K+P}} \tag{E9.6}$$

A Equação (E9.6) expressa a extensão da reação em termos de P e T (por meio de K). Para avaliarmos numericamente a Equação (E9.6), temos que determinar K a partir dos dados termoquímicos da Tabela E9.6. Primeiro, calculamos K a 25°C:

$$K_{298} = \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{rxn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{100.990}{[8{,}314][298{,}2]}\right) = 2{,}04 \times 10^{-18}$$

Se admitirmos Δh^o_{rxn} = constante, podemos considerar a variação de T por meio da Equação (9.46):

$$\ln\frac{K_{1273}}{K_{298}} = -\frac{\Delta h^o_{rxn}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) = -\frac{136.940}{8{,}314}\left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{298}\right) = 42{,}33$$

Resolvendo para a constante de equilíbrio, temos:

$$K_{1273} = 4{,}95$$

Aplicando esse valor na Equação (E9.6), temos

$$\xi = 0{,}91$$

ou, em termos do número de moles,

$$n_{C_2H_6} = 0{,}09, \qquad n_{C_2H_4} = 0{,}91, \qquad n_{H_2} = 0{,}91$$

Verifica-se que, nessas condições, é possível converter 91% do etano na alimentação em etileno. ◀

▶ EXEMPLO 9.7
Produção de Amônia a 1 bar

Considere a produção de amônia por meio de uma reação catalítica com uma alimentação estequiométrica de nitrogênio e hidrogênio. A temperatura de reação é 500°C e a pressão do reator é 1 bar.

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Qual é a conversão máxima possível?
(a) Considere Δh^o = constante.
(b) Considere $\Delta h^o = \Delta h^o(T)$.
Podemos considerar que a reação ocorre em condições de gás ideal.

SOLUÇÃO A partir dos Apêndices A.2 e A.3, podemos construir a Tabela E9.7. A última linha da Tabela E9.7 fornece a soma dos valores de cada substância multiplicados pelos coeficientes estequiométricos para cada grandeza listada. Como a alimentação é estequiométrica, o número de moles de H_2 é três vezes maior que o de N_2. Assim, a fração molar inicial pode ser escrita como se segue:

$$n^o_{H_2} = 3, \quad n^o_{N_2} = 1$$

Podemos expressar o número de moles e a fração molar em termos da extensão da reação de acordo com as Equações (9.22) e (9.25), respectivamente:

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= 1 - 1\xi \\ n_{H_2} &= 3 - 3\xi \\ n_{NH_3} &= 2\xi \\ \hline n &= 4 - 2\xi \end{aligned}$$

$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n} = \frac{1-\xi}{4-2\xi}$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n} = \frac{3-3\xi}{4-2\xi}$$

$$y_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n} = \frac{2\xi}{4-2\xi}$$

TABELA E9.7 Resumo dos Dados Termoquímicos Provenientes dos Apêndices A.2 e A.3

Substância	ν_i	Δh^o_f	Δg^o_f	A_i	B_i	D_i
NH_3	2	−46,11 kJ/mol	−16,45 kJ/mol	3,578	$3{,}020 \times 10^{-3}$	$-0{,}186 \times 10^5$
N_2	−1	0	0	3,280	$0{,}593 \times 10^{-3}$	$0{,}040 \times 10^5$
H_2	−3	0	0	3,249	$0{,}422 \times 10^{-3}$	$0{,}083 \times 10^5$
$\sum \nu_i(\ )_i$	−2	−92,22	−32,90	−5,871	$4{,}180 \times 10^{-3}$	$-0{,}661 \times 10^5$

Considerando-se que estamos a baixa pressão, admite-se comportamento de gás ideal. Assim, a constante de equilíbrio pode ser escrita como

$$K = \Pi(y_i)^{\nu_i}\Pi(\varphi_i)^{\nu_i}P^{\nu} = \frac{y_{NH_3}^2}{y_{N_2}y_{H_2}^3}P^{-2}$$

ou, em termos da extensão da reação,

$$K = \frac{\left(\frac{2\xi}{4-2\xi}\right)^2}{\left(\frac{1-\xi}{4-2\xi}\right)\left(\frac{3-3\xi}{4-2\xi}\right)^3}P^{-2} = \frac{(2\xi)^2(4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3}P^{-2} \qquad \text{(E9.7)}$$

A constante de equilíbrio é calculada da maneira habitual. Primeiro, usamos a energia de Gibbs de reação para calcular K a 25°C:

$$K_{298} = \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{rxn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-32.900}{[8,314][298,2]}\right) = 5,81 \times 10^5$$

(a) Para Δh^o_{rxn} = constante, usamos novamente a Equação (9.46):

$$\ln\frac{K_T}{K_{298}} = -\frac{\Delta h^o_{rxn}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right) = -\frac{92.220}{8,314}\left(\frac{1}{773}-\frac{1}{298}\right) = -22,88$$

e resolvendo

$$K_T = 6,754 \times 10^{-5}$$

Substituindo este resultado na Equação (E9.7) com $P = 1$ bar e resolvendo para a extensão da reação, temos

$$\xi = 0,005$$

(b) Para $\Delta h^o_{rxn} = \Delta h^o_{rxn}(T)$, podemos usar a Equação (9.52):

$$\ln\left(\frac{K_T}{K_{298}}\right) = \left\{\begin{array}{l}\left[\dfrac{-\Delta h^o_{rxn,298}}{R} + \Delta A(298) + \dfrac{\Delta B}{2}(298^2) + \dfrac{\Delta C}{3}(298^3)\right. \\ \left. - \dfrac{\Delta D}{298}\right]\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{298}\right) \\ + \Delta A\ln\left(\dfrac{T}{298}\right) + \dfrac{\Delta B}{2}(T-298) + \dfrac{\Delta C}{6}(T^2-298^2) \\ + \dfrac{\Delta D}{2}\left(\dfrac{1}{T^2}-\dfrac{1}{298^2}\right)\end{array}\right\} = -24,37$$

e, resolvendo,

$$K_T = 1,51 \times 10^{-5}$$

Substituindo este resultado na Equação (E9.7) com $P = 1$ bar e resolvendo para a extensão da reação, temos

$$\xi = 0,003$$

Em suma, nessas condições não esperamos produzir uma quantidade apreciável de amônia. ◀

▶ EXEMPLO 9.8
Estratégia para Aumentar a Conversão da Produção de Amônia

Considere a produção de amônia a partir da reação catalítica de uma alimentação estequiométrica de nitrogênio e hidrogênio, como no Exemplo 9.7. Como vimos, quando a temperatura de reação é 500°C e a pressão de reator é 1 bar, a conversão é muito baixa. Desejamos mudar as condições do reator para aumentar a conversão. Você escolheria T ou P? De que modo você mudaria?

SOLUÇÃO Esta reação é exotérmica ($\Delta h^o_{rxn} < 0$). Como se pode deduzir da Equação (9.42), uma temperatura mais baixa conduzirá a conversões de equilíbrio maiores. Entretanto, a redução da temperatura também reduz a *velocidade* de reação, que também é uma das principais preocupações industri-

ais. Nesse caso, as velocidades se tornam tão lentas que T não pode ser reduzida para aumentar a conversão. Se considerarmos agora P, o efeito primário é determinado por υ, como mostra a Equação (E9.5B). Uma vez que υ é negativo, um aumento na pressão aumentará a conversão. O Exemplo 9.9 examina a conversão de equilíbrio obtida quando a pressão é aumentada para 300 bar. ◀

▶ EXEMPLO 9.9
Produção de Amônia a 300 bar

Considere a produção de amônia a partir da reação catalítica de uma alimentação estequiométrica de nitrogênio e hidrogênio, tal como no Exemplo 9.7. Considere novamente a temperatura de reação como sendo de 500°C. Agora a pressão do reator é aumentada para 300 bar (veja o Exemplo 9.8 para discussão). Qual é a conversão máxima possível?

(a) Considere o gás como sendo ideal.

(b) Use a equação de van der Waals e a regra da fugacidade de Lewis para levar em conta a não-idealidade da fase gasosa.

SOLUÇÃO **(a)** Considerando o gás como sendo ideal, a Equação (E9.7) ainda é válida. À pressão de 300 bar:

$$K_T = \frac{\left(\frac{2\xi}{4-2\xi}\right)^2}{\left(\frac{1-\xi}{4-2\xi}\right)\left(\frac{3-3\xi}{4-2\xi}\right)^3} P^{-2} = \frac{(2\xi)^2(4-2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} P^{-2}$$

onde $K_T = 1{,}51 \times 10^{-5}$ e $P = 300$ bar

Resolvendo para a extensão da reação, temos

$$\xi = 0{,}37$$

A conversão aumentou drasticamente à pressão mais alta.

(b) A 300 bar, o gás não é ideal. Para levar em conta o comportamento não-ideal, podemos usar a Equação (9.55). Lembre-se de que esta equação usa a regra da fugacidade de Lewis para aproximar o coeficiente de fugacidade:

$$K = \prod (y_i)^{\nu_i} \prod (\varphi_i)^{\nu_i} P^{\nu} = \frac{y_{NH_3}^2 \varphi_{NH_3}^2}{y_{N_2} \varphi_{N_2} y_{H_2}^3 \varphi_{H_2}^3} P^{-2}$$

Substituindo a fração molar pelas expressões de ξ, determinadas no Exemplo 9.6, obtemos

$$K = \frac{(2\xi)^2 \varphi_{NH_3}^2 (4-2\xi)^2}{(1-\xi)\varphi_{N_2}(3-3\xi)^3 \varphi_{H_2}^3} P^{-2} \qquad \text{(E9.9)}$$

Um resumo da solução é mostrado na Tabela E9.9. O algoritmo de resolução é como se segue:

1. Encontre P_C, T_C (no Apêndice A.1)
2. Calcule as constantes de van der Waals, a e b, a partir dos estados correspondentes,

$$a = \frac{27}{64}\frac{(RT_c)^2}{P_c} \qquad b = \frac{(RT_c)}{8P_c}$$

3. Calcule υ_i a partir da equação de estado de van der Waals

$$P = \frac{RT}{\upsilon_i - b} - \frac{a}{\upsilon_i^2}$$

TABELA E9.9 Resumo do Cálculo do Coeficiente de Fugacidade

Substância	T_c [K]	P_c [atm]	a [m^3/mol^2]	b [m^3/mol]	υ_i [m^3/mol]	φ_i
NH_3	405,5	111,3	0,43	$3{,}75\times10^{-5}$	$2{,}37\times10^{-4}$	1,10
N_2	126,2	33,5	0,14	$3{,}88\times10^{-5}$	$2{,}38\times10^{-4}$	1,11
H_2	33,3	12,80	0,02	$2{,}65\times10^{-5}$	$1{,}92\times10^{-4}$	0,88

Na prática, usaríamos uma equação de estado mais moderna e mais precisa; porém, a equação de van der Waals é usada nesse exemplo para ser consistente com o desenvolvimento do Capítulo 7.

4. Calcule φ_i do resultado obtido no Exemplo 7.2:

$$\ln\left[\frac{f_i^v}{P}\right] = \ln\left[\varphi_i^v\right] = -\ln\left[\frac{(v_t - b)P}{RT}\right] + \frac{b}{(v_t - b)} - \frac{2a}{RTv_t}$$

Agora, substituindo valores numéricos na Equação (E9.9) e resolvendo, temos

$$\xi = 0{,}33$$

Levar em conta o comportamento não-ideal resulta em uma correção de cerca de 10%; porém, a conversão ainda é significativa em comparação com o Exemplo 9.7. ◀

A Constante de Equilíbrio para uma Reação em Fase Líquida (ou em Fase Sólida)

A primeira etapa na aplicação da Equação (9.35) para a fase líquida é escolher um estado de referência. Lembre-se de que os dados a partir dos quais calculamos K estão a 1 atm (ou 1 bar), o que, portanto, restringe a pressão de referência. Para um estado de referência de Lewis/Randall, a Equação (9.29) torna-se

$$K = \prod\left(\frac{x_i\gamma_i f_i}{f_i^o}\right)^{\nu_i} \tag{9.57}$$

Aqui, f_i está à pressão da reação, enquanto f_i^o está a 1 bar. Para diferenças grandes entre essas pressões, temos que usar a correção de Poynting, descrita no Capítulo 7. *Se a dependência das fugacidades em relação à pressão não é significativa*, a relação entre a constante de equilíbrio e a composição torna-se

$$K = \prod(x_i\gamma_i)^{\nu_i} \tag{9.58}$$

na qual podemos ter que usar um modelo de g^E para relacionar o coeficiente de atividade com a composição. No caso de uma solução ideal, temos

$$K = \prod(x_i)^{\nu_i} \qquad \text{(solução ideal)} \tag{9.59}$$

▶ EXEMPLO 9.10
Extensão de uma Reação de Isomerização a 298 K

Considere a reação de isomerização do metilciclopentano ($CH_3C_5H_9$) para cicloexano (C_6H_{12}), a 298 K. Qual é a conversão de equilíbrio? As energias de Gibbs de formação são:

$$\left(\Delta g_f^o\right)_{CH_3C_5H_9} = 31{,}72\,[\text{kJ/mol}] \qquad \text{e} \qquad \left(\Delta g_f^o\right)_{C_6H_{12}} = 26{,}89\,[\text{kJ/mol}]$$

SOLUÇÃO A reação de isomerização pode ser escrita como

$$CH_3C_5H_9(l) \rightleftarrows C_6H_{12}(l)$$

A energia de Gibbs de reação é dada por

$$\Delta g_{rxn}^o = (26{,}89 - 31{,}72) = -4{,}83\,[\text{kJ/mol}]$$

Resolvendo para a constante de equilíbrio, temos:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta g_{rxn}^o}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-4.830}{(8{,}314)(298)}\right) = 7{,}03 \tag{E9.10A}$$

A partir da Equação (9.59), podemos escrever

$$K = \frac{x_{C_6H_{12}}}{x_{CH_3C_5H_9}}$$

ou, em termos da extensão da reação,

$$K = \frac{\xi}{1 - \xi} \tag{E9.10B}$$

Igualando as Equações (E9.10A) e (E9.10B) e resolvendo, temos

$$\xi = 0{,}875$$

Em equilíbrio, 87,5% do líquido existem como cicloexano. ◀

A Constante de Equilíbrio para uma Reação Heterogênea

Se temos vapor e fases condensadas presentes, simplesmente tratamos as substâncias no vapor e nas fases condensadas tal como fizemos antes. *No entanto, sempre temos que nos lembrar que a fração molar nessas expressões se refere à fração molar em uma determinada fase, não à fração molar total.*

▶ EXEMPLO 9.11
Dissociação Heterogênea do Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio pode se dissociar de acordo com a seguinte reação:

$$CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g) \tag{E9.11}$$

Considere um sistema fechado, previamente evacuado, com $CaCO_3$ puro a 1000 K. Qual é a pressão de equilíbrio do sistema? Admita que as duas fases sólidas são completamente imiscíveis. A 1000 K, são dadas as seguintes energias de Gibbs de formação:

Substância	$\left(\Delta g^o_{f,1000}\right)_i$
$CaCO_3$	−951,25
CaO	−531,09
CO_2	−395,81

SOLUÇÃO Aplicando a definição da constante de equilíbrio dada pela Equação (9.35), temos:

$$K = \frac{\left(\dfrac{\hat{f}_{CaO}}{f^o_{CaO}}\right)\left(\dfrac{\hat{f}_{CO_2}}{1\text{ bar}}\right)}{\left(\dfrac{\hat{f}_{CaCO_3}}{f^o_{CaCO_3}}\right)}$$

Temos que tratar de modo diferente cada uma das três fases puras. Se admitimos que a pressão será suficientemente baixa para que tenhamos um gás ideal em equilíbrio, podemos reescrever a constante de equilíbrio como

$$K = \frac{\left(\dfrac{f_{CaO}}{f_{CaO}}\right)\left(\dfrac{y_{CO_2}P}{1\text{ bar}}\right)}{\left(\dfrac{f_{CaCO_3}}{f_{CaCO_3}}\right)} = p_{CO_2}$$

A pressões baixas e moderadas, os termos que correspondem às substâncias puras em fase sólida tornam-se iguais a 1, pois a fugacidade de referência de Lewis/Randall se iguala à fugacidade do sólido puro. A pressões muito altas, teríamos que levar em conta a correção de Poynting, pois o estado padrão está definido a 1 bar. Assim, a constante de equilíbrio é igual à pressão parcial do CO_2. Resolvendo para K a partir dos dados termoquímicos fornecidos, obtemos

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{rxn}}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{(-531{,}09 - 395{,}81 + 951{,}25)(1000)}{(8{,}314)(1000)}\right] = 0{,}053$$

Assim, a 1000 K o cálcio carbonato se dissociará até que a pressão alcance

$$p_{CO_2} = K = 0{,}053\text{ bar}$$

ou até esgotarmos o $CaCO_3$. Observe que a nossa suposição de gás ideal é válida a essa pressão. A partir desta análise, podemos deduzir também o seguinte: se nós tivéssemos um sistema com CaO sólido e uma pressão parcial de CO_2 maior que 0,053 bar, a 1000 K, a Reação (E9.11) ocorreria no sentido inverso e o CO_2 seria consumido até que a sua pressão parcial alcançasse 0,053 bar. ◀

▶ EXEMPLO 9.12
Reação do Vapor de Acetileno para Formar Benzeno Líquido

Você vendeu há pouco um cilindro de acetileno mas está preocupado se ele pode reagir durante a remessa formando benzeno. Considere a reação do acetileno para formar benzeno:

$$3C_2H_2(g) \rightleftarrows C_6H_6(l)$$

Por motivos de cálculo, considere que a pressão inicial é de 1 bar e a temperatura é de 298 K. Qual é a conversão de equilíbrio? Qual é a pressão final correspondente no sistema?

SOLUÇÃO Primeiro usaremos dados termoquímicos para determinar a constante de equilíbrio. Observando as energias de Gibbs de formação no Apêndice A.3, temos

$$\Delta g^o_{rxn} = \left(\Delta g^o_f\right)_{C_6H_6} - 3\left(\Delta g^o_f\right)_{C_2H_2} = (124{,}3 - 3 \times 209{,}2) = -503{,}3\ [\text{kJ/mol}]$$

Resolvendo para a constante de equilíbrio:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{rxn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-503.300}{(8{,}314)(298)}\right) = 1{,}7 \times 10^{88}$$

Se admitimos gás ideal e fases líquidas, a Equação (9.35) torna-se

$$K = \frac{x_{C_6H_6}}{\left(y_{C_2H_2}P\right)^3} \tag{E9.12}$$

Como uma primeira aproximação, admitiremos que nenhum acetileno condensa e que nenhum benzeno é volátil; logo,

$$x_{C_6H_6} = 1 \qquad \text{e} \qquad y_{C_2H_2} = 1$$

A Equação (E9.12) torna-se

$$K = \frac{1}{P^3}$$

Resolvendo para pressão:

$$P = 3{,}9 \times 10^{-30}\ \text{bar}$$

Essa pressão corresponde à conversão essencialmente completa do acetileno. Entretanto, essa pressão não representa a pressão final do sistema, uma vez que o benzeno exercerá uma pressão de vapor a 298 K. A pressão de vapor do benzeno pode ser determinada pela equação de Antoine. A substituição dos coeficientes de Antoine, dados na Tabela A.1, conduz a

$$\ln(P[\text{bar}]) = A - \frac{B}{T\,[\text{K}] + C} = 9{,}2806 - \frac{2788{,}51}{298 - 52{,}36}$$

ou

$$P = 0{,}12\ \text{bar}$$

Assim, em equilíbrio, o cilindro é quase completamente benzeno, com uma pressão de 0,12 bar. Entretanto, na prática, ainda podemos transportar acetileno. Embora a termodinâmica favoreça o benzeno, esta reação é limitada pela velocidade de reação e não avançará muito sem a presença de um catalisador. ◀

▶ 9.6 EQUILÍBRIO EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Até aqui em nossa análise do equilíbrio químico, admitimos que não há trabalho diferente do trabalho Pv devido à variação da posição da fronteira de um sistema a pressão constante. Nesta seção, vamos estudar sistemas eletroquímicos, nos quais pode-se realizar trabalho aplicando-se um potencial elétrico a dois eletrodos. Nesse caso, temos que reescrever a Equação (6.9) para incluir o trabalho diferente do trabalho Pv, ou seja, W^*:

$$\delta W^* \geq (dG)_{T,P} \tag{6.9*}$$

A Equação (6.9*) sugere duas aplicações gerais dos sistemas eletroquímicos. Reações que avançam espontaneamente têm uma variação da energia de Gibbs negativa; assim, a Equação (6.9*) mostra que W^* é negativo e que podemos gerar trabalho elétrico útil. Este princípio forma a base sobre a qual projetamos baterias e células combustíveis. Por outro lado, a entrada de uma quantidade adequada de trabalho elétrico pode produzir reações que têm uma variação positiva da energia de Gibbs e que não ocorreriam espontaneamente. Este aspecto é usado nas operações de eletrodeposição, nas quais o metal desejado é depositado em uma superfície, e na produção de metais e outras substâncias químicas por eletrólise. Outros sistemas eletroquímicos importantes são processos de corrosão e sensores eletroquímicos. Uma célula eletroquímica que usa uma reação espontânea para obter trabalho útil é chamada de **célula galvânica**; ao contrário, uma célula que exige trabalho elétrico para

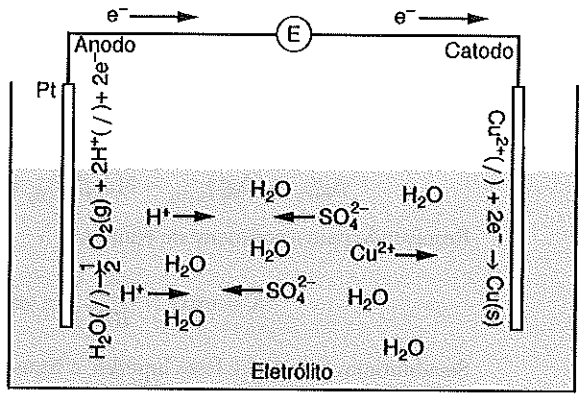


Figura 9.4 Esquema de um processo eletroquímico.

produzir uma reação que não ocorreria por si própria é chamada de **célula eletrolítica**. Podemos aplicar a termodinâmica para determinar quanto trabalho é possível obter a partir de uma determinada célula eletroquímica ou, reciprocamente, qual é o trabalho mínimo necessário para se formar um produto desejado.

Processos eletroquímicos ocorrem dentro de uma célula eletroquímica. A Figura 9.4 mostra um processo eletroquímico de eletrodeposição de cobre sobre um substrato. Esse processo ilustra muitas características comumente encontradas nos sistemas eletroquímicos. A célula eletroquímica contém dois eletrodos em uma solução de eletrólito. As reações que ocorrem em cada um dos dois eletrodos mostrados são chamadas de meias-reações. A **meia-reação de redução** ocorre no catodo, no qual os elétrons são transferidos para as espécies que estão reagindo. Na Figura 9.1, temos a redução de íons cúpricos formando cobre metálico:

$$Cu^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \tag{9.60}$$

Na **meia-reação de oxidação** no **anodo**, o reagente perde elétrons. Na Figura 9.4, o anodo é um metal nobre, Pt, que não reage facilmente. Em vez disso, ocorre a oxidação da água como meia-reação de oxidação:

$$H_2O(l) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(l) + 2e^- \tag{9.61}$$

Observa-se esta reação quando surgem bolhas no anodo devidas ao O_2 gasoso produzido. A reação global da célula eletroquímica é obtida somando-se as duas meias-reações. As meias-reações têm que ser balanceadas de modo que nenhum elétron participe da reação global. Além disso, no balanceamento de uma meia-reação em um eletrólito aquoso, pode-se usar a quantidade apropriada de H_2O e de H^+, para soluções ácidas, ou de OH^-, para soluções básicas, para levar em conta variações nas quantidades estequiométricas de O e H entre os reagentes e os produtos. A reação global para o processo eletroquímico descrito na Figura 9.1 é obtida somando-se as meias-reações de oxidação e de redução:

$$H_2O(l) + Cu^{2+}(l) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(l) + Cu(s) \tag{9.62}$$

Nesta célula eletrolítica, precisamos da entrada de trabalho elétrico para fazer com que a Reação (9.62) avance.

A reação global em uma célula eletroquímica nunca contém elétrons. No exemplo anterior, os elétrons produzidos por oxidação da água passam pelo circuito externo para o catodo e são consumidos na redução dos íons cúpricos. Para completar o circuito externo, cargas devem poder fluir através da solução. Essas cargas são transportadas pelos íons. Um meio contendo transportadores de cargas é chamado de **eletrólito**. Os eletrólitos geralmente são líquidos, mas sistemas podem conter eletrólitos sólidos caso sejam capazes de possibilitar o transporte de espécies carregadas. O eletrólito usado na Figura 9.4 é constituído de sulfato de cobre e ácido sulfúrico. Essas substâncias se dissociam em água formando íons cúpricos e íons hidrogênio carregados positivamente e íons sulfato carregados negativamente. Em geral, pequenas concentrações de outros aditivos também são usadas para modificar e controlar as propriedades do cobre depositado. Os íons positivos flu-

em para o catodo, enquanto os íons negativos fluem para o anodo, completando o circuito elétrico. Os íons cúpricos são retirados do eletrólito com o crescimento do depósito de cobre metálico, enquanto a concentração de íons hidrogênio aumenta devido à reação anódica. Um dos cátions, o íon hidrogênio, se desloca pela solução muito mais rapidamente do que qualquer um dos outros íons. Assim, o H^+ transporta inicialmente mais que a sua parte da corrente. A observação da Figura 9.4 revela que, com o passar do tempo, haverá uma separação líquida de carga até que surge um potencial que retarda o fluxo de H^+ e aumenta o fluxo do ânion, SO_4^{2-}. No estado permanente, um potencial resultante será estabelecido opondo-se ao potencial que estamos aplicando. Esse potencial adicional devido à separação de cargas é denominado junção líquida.

A Figura 9.4 mostra a configuração mais simples de uma célula eletroquímica, na qual ambos os eletrodos estão imersos em um eletrólito comum. Freqüentemente células eletroquímicas contêm eletrólitos com composições diferentes no anodo e no catodo. Considere, por exemplo, um outro processo de eletrodeposição de cobre no qual zinco é oxidado no anodo e entra em solução como Zn^{2+}. Um esquema desse processo é mostrado na Figura 9.5. Esse sistema é galvânico; ou seja, a eletrodeposição de cobre ocorre espontaneamente sem a contribuição de trabalho elétrico. Neste caso, é desejável que os dois compartimentos de eletrólito interajam por meio de uma *ponte salina*. A ponte salina é mostrada na Figura 9.5. Uma ponte salina possibilita a transferência de carga líquida de uma solução eletrolítica para a outra, mas não permite a mistura indesejada dos eletrólitos. Ela pode ser um simples disco poroso ou um gel saturado com um eletrólito forte, tal como o KCl. Como as mobilidades dos íons K^+ e Cl^- são aproximadamente iguais, a ponte salina minimiza o potencial de junção líquida.

Para evitar temos que desenhar uma célula eletroquímica para todo o processo que estejamos considerando, foi desenvolvida uma notação simbólica para descrever as células eletroquímicas. Sempre começando no anodo, passamos através do eletrólito para o catodo e indicamos as espécies ativas em notação química. Uma mudança de fase é indicada por uma barra vertical, ou seja, fase 1|fase 2. Quando as fases estiverem separadas por uma ponte salina ou outro dispositivo semelhante, usamos uma dupla barra, isto é, fase 1||fase 2. Portanto, nossa notação simbólica para o sistema descrito na Figura 9.4 é:

$$Pt|O_2(g)|H_2SO_4(l), CuSO_4(l)|Cu(s) \tag{9.63}$$

O processo de eletrodeposição do cobre na Figura 9.5 é escrito como:

$$Zn(s)|ZnSO_4(l)||CuSO_4(l)|Cu(s) \tag{9.64}$$

Freqüentemente também são indicadas as concentrações das espécies ativas.

Desejamos aplicar agora os princípios da termodinâmica para determinar o trabalho elétrico necessário ou o trabalho elétrico obtido para esses sistemas em equilíbrio. O trabalho elétrico infinitesimal pode ser relacionado com a diferença de potencial elétrica entre o catodo e o anodo, E, e com a quantidade infinitesimal de carga transferida, dQ, como se segue:

$$\delta W^* = -E dQ \tag{9.65}$$

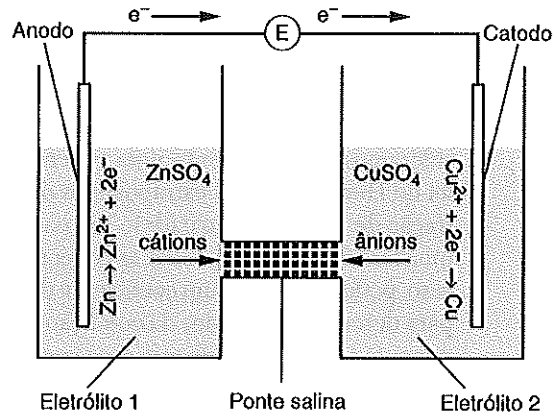


Figura 9.5 Esquema de um processo eletroquímico com uma ponte salina.

A convenção de sinal para a Equação (9.65) é escolhida de tal modo que, quando o catodo tiver um potencial positivo em relação ao anodo, o sistema pode gerar trabalho útil, enquanto um potencial negativo indica que é necessário trabalho para o processo avançar. Os elétrons que levam a carga no circuito externo resultam da meia-reação de oxidação; assim, a carga infinitesimal transferida pode ser relacionada com a extensão da reação como se segue:

$$\{\text{carga transferida}\} = \left\{\frac{\text{mol e}^- \text{ liberado}}{\text{mol de substância reacional}}\right\}\left\{\frac{\text{carga}}{\text{mol de e}^-}\right\}\{\text{extensão da reação}\}$$

$$dQ = zF d\xi \tag{9.66}$$

onde z é o número de moles de elétrons liberados por mol de substância que reage e F é a constante de Faraday, 96.485 C/(mol de e^-), que representa a carga de 1 mol de elétrons. A substituição da Equação (9.66) na Equação (9.65) fornece:

$$\delta W^* = -zFE\delta\xi \tag{9.67}$$

Para uma reação *reversível*, usamos a igualdade na Equação (6.9*), obtendo

$$-zFE d\xi = dG = \sum \mu_i \nu_i d\xi \tag{9.68}$$

em que a Equação (9.28) foi usada. Utilizando as Equações (9.29) e (9.30), obtemos

$$-zFE = \sum \mu_i \nu_i = \sum \left(g_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o}\right) \nu_i \tag{9.69}$$

Podemos aplicar a formulação do coeficiente de fugacidade para gases e a formulação do coeficiente de atividade para líquidos, como fizemos na Seção 9.5. Supondo-se que a atividade dos sólidos no sistema seja 1, a Equação (9.69) torna-se:

$$-zFE = \Delta g_{rxn}^o + RT \ln \left[\prod_{\text{vapores}} (y_i \hat{\varphi}_i P)^{\nu_i} \prod_{\text{líquidos}} (x_i \gamma_i)^{\nu_i}\right] \tag{9.70}$$

Sistemas com soluções sólidas necessitam também de um termo para sólidos na Equação (9.70). Lembre-se de que a formulação de coeficiente de fugacidade utiliza uma fugacidade para o estado padrão do vapor a 1 bar, e por isso todas as unidades de pressão estão em bar. Células eletroquímicas geralmente operam em condições de gás ideal, e sendo assim podemos admitir que $\hat{\varphi}_i = 1$. Para processos a alta pressão, o desenvolvimento que se segue deve ser modificado para se incluir o coeficiente de fugacidade. Além disso, em soluções diluídas, a atividade do solvente (yx), é aproximadamente 1.

Precisamos definir o estado padrão para o líquido no eletrólito. Por convenção, caracterizamos a composição do líquido em termos de concentração em vez de fração molar, na qual a concentração da espécie i, c_i, tem unidades de molalidade, m (moles de i por 1 kg de solvente). Além disso, temos que especificar um estado padrão da lei de Henry para os íons na solução; estes não existem como substâncias puras, e por isso não podemos usar o estado de referência de Lewis/Randall. Nosso estado padrão é escolhido como sendo uma solução ideal 1 m, no sentido da lei de Henry. Se a substância i não é ideal nessa concentração, consideramos primeiramente uma concentração suficientemente baixa em que ela obedeça à lei de Henry, e depois extrapolamos de volta para um líquido ideal hipotético com concentração de 1 m. O estado padrão 1 m para a solução eletrolítica é análogo àquele de 1 bar para uma fase vapor. Assim, todas as concentrações usadas devem estar em unidades de m. Neste caso, podemos definir um coeficiente de atividade da lei de Henry, γ_i^m, baseado na molalidade, para descrever os desvios da condição ideal na solução real. Em outras palavras, se um componente i na fase líquida tem uma concentração de 1 mol por quilograma de solvente e suas interações correspondem a uma solução ideal, temos que $c_i \gamma_i^m = 1$. Para outras concentrações temos valores diferentes de c_i e para líquidos reais o termo γ_i^m difere de 1. Se utilizarmos o estado padrão baseado na molalidade, a Equação (9.70) pode ser escrita como

$$-zFE = \Delta g^o_{rxn} - RT \ln \left[\prod_{\text{vapores}} (p_i)^{\nu_i} \prod_{\text{líquidos}} (c_i \gamma_i^m)^{\nu_i} \right] \tag{9.71}$$

Se dividirmos a Equação (9.71) por zF, obtemos

$$\boxed{E = E^\circ_{rxn} - \frac{RT}{zF} \ln \left[\prod_{\text{vapores}} (p_i)^{\nu_i} \prod_{\text{líquidos}} (c_i \gamma_i^m)^{\nu_i} \right]} \tag{9.72}$$

onde o potencial padrão de reação é definido como

$$E^\circ_{rxn} = -\frac{\Delta g^o_{rxn}}{zF} \tag{9.73}$$

A Equação (9.72) é conhecida como equação de Nernst. Ao usarmos a equação de Nernst, temos que nos lembrar de escrever as concentrações em unidades de m, da mesma maneira que temos usado unidades de bar para pressão em todo o capítulo. Esta condição resulta do estado padrão escolhido. *Uma característica importante do potencial padrão é que ele não depende de quantos elétrons usamos em nossas meias-reações.* A inspeção da Equação (9.73) mostra que, se dobrarmos o número de elétrons, z e Δg^o_{rxn} dobram, deixando E^o_{rxn} inalterado.

Assim como a constante de equilíbrio, E^o_{rxn} é obtido a partir de dados termoquímicos. Uma vez que a reação global na célula eletroquímica é composta de duas meias-reações, podemos tabelar dados eletroquímicos em termos das meias-reações. Assim, simplesmente somamos as duas meias-reações apropriadas, de redução e de oxidação, para calcular E^o_{rxn} para a célula eletroquímica completa. Uma meia-reação isolada não pode ocorrer, e por isso precisamos escolher uma meia-reação de referência para completar uma célula de referência. Dados termoquímicos para meias-reações eletroquímicas são geralmente publicados como o potencial padrão de redução para a meia-reação, E^o. Alguns valores representativos são apresentados na Tabela 9.1; entretanto, esses valores são uma pequena amostra do extenso conjunto de dados disponíveis. Este potencial é medido com referência a uma reação de oxidação hidrogênio–íon hidrogênio, cujo potencial é definido como zero:

$$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(l) + 2e^- \qquad E^\circ = 0{,}000000\ \text{V} \tag{9.74}$$

Os reagentes e os produtos para ambas as meias-reações de redução e de oxidação do hidrogênio são especificados como estando nos seus estados padrões. Lembre-se de que o estado padrão de um gás é um gás ideal a 1 bar, que o estado padrão de um líquido é uma solução ideal 1 m no sentido da lei de Henry, e que um sólido é o sólido puro com uma atividade igual a 1. Em termos de notação simbólica, podemos medir o potencial padrão de qualquer meia-reação de redução com um eletrodo padrão de hidrogênio (EPH):

$$\text{Pt}|H_2(g, 1\ \text{bar})|H^+(l, 1\ \text{M})|| \ldots \tag{9.75}$$

Também é possível obter o valor de reações de oxidação na Tabela 9.1. O potencial de uma meia-reação de oxidação é simplesmente o negativo da meia-reação de redução listada na tabela. O potencial de meia-reação e a reação de referência de redução do hidrogênio são análogos ao uso que fizemos da energia de Gibbs de formação e a forma elementar das moléculas, utilizadas em outras partes deste capítulo.

É instrutivo comparar as meias-reações da Tabela 9.1. Para construir uma célula eletroquímica, usamos uma meia-reação de redução e uma meia-reação de oxidação. O valor de E° para a reação de redução pode ser obtido diretamente da Tabela 9.1, enquanto a reação de oxidação é o negativo do valor listado na tabela. Considere o caso em que todas as espécies do sistema estão nos seus estados padrões. O exame da Equação (9.73) revela que se $E^\circ_{rxn} > 0$, a reação avançará espontaneamente. Como as meias-reações na Tabela 9.1 estão listadas em ordem dos seus valores numéricos, quando escolhemos uma determinada meia-reação como uma possível reação de redução, qualquer meia-reação de oxidação que esteja listada abaixo dela resultará em um valor positivo de E°_{rxn} e o par redução-oxidação ocorrerá espontaneamente. De maneira inversa, qualquer reação listada acima exigirá entrada de tra-

TABELA 9.1 Potenciais Padrões de Redução a 298 K

Meia-Reação de Redução	$E°$
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2,866
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1,692
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1,358
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	+1,18
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow H_2O$	+1,229
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0,800
$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0,521
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0,401
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0,342
$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0,222
$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0,153
$\mathbf{2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2}$	**0,000**
$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	−0,126
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0,447
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0,762
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	−0,828
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1,662
$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2,71
$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	−3,040

Fonte: D.R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 2002-2003).

balho elétrico para ocorrer a oxidação. Por exemplo, consideremos novamente a redução do íon cúprico formando cobre: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Ela está listada com potencial padrão de redução de +0,342 V. Qualquer das espécies presentes na forma reduzida das meias-reações listadas abaixo dessa meia-reação se oxidará espontaneamente em condições de estado padrão. Vamos considerar, por exemplo, a oxidação do zinco metálico: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$. O potencial de oxidação é o negativo do potencial de redução apresentado na Tabela 9.1, tendo um valor de +0,762 V. Assim, a reação global tem um valor de +1,104 V, e o par redução-oxidação ocorrerá espontaneamente. Este resultado é a base para a célula eletroquímica descrita na Figura 9.5. Se qualquer uma das substâncias não estiver em seu estado padrão, os valores numéricos mudarão. Assim também, Pb, Fe, Al,... se oxidarão ao formar um par com a redução do cobre. Ao contrário, qualquer forma reduzida de uma espécie acima de $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ não se oxidará espontaneamente. Por exemplo, se tivermos um anodo de prata, o potencial padrão de oxidação será de −0,800 V. A adição desse valor à meia-reação de redução do cobre dá −0,458 V. Assim, um potencial de 0,458 V, no mínimo, tem que ser aplicado para que se obtenha Ag^+. Podemos verificar que, quanto mais alta estiver uma meia-reação na Tabela 9.1, maior será a sua tendência a estar na forma reduzida. Ao contrário, quanto mais baixo ela estiver, mais facilmente será oxidada. Assim, a Tabela 9.1 pode ser rapidamente consultada para ver que reações de oxidação-redução ocorrerão espontaneamente produzindo trabalho útil, e que reações necessitarão de uma entrada de trabalho.

Esta seção exemplifica como os princípios da termodinâmica que aprendemos até aqui podem ser aplicados aos sistemas eletroquímicos. Entretanto, para se resolver a Equação (9.72) em geral, precisamos determinar os coeficientes de atividade das espécies em solução. O tratamento desses coeficientes de atividade difere muito em relação ao caso das soluções não-eletrolíticas que foram discutidas até aqui neste livro. As espécies carregadas em solução têm interações iônicas fortes que são muito diferentes dos outros tipos de interação presentes na solução, mesmo para uma solução diluída. Além disso, a condição de eletroneutralidade coloca uma restrição a mais na concentração dos íons em solução. Não se pode medir os coeficientes de atividade dos cátions, γ_+, ou dos ânions, γ_-, independente-

mente, pois eles não podem existir isoladamente. Na verdade, eles existem juntos em solução como um par ânion-cátion. Logo, nós nos referimos ao coeficiente de atividade médio de ambos os íons, $\gamma_\pm$. Por exemplo, para o NaCl ou outros eletrólitos "1-1":

$$\gamma_\pm = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

Para o caso geral:

$$X_a Y_b \rightleftarrows aX^{z_+} + bY^{z_-}$$

obtemos

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^a \gamma_-^b)^{1/(a+b)}$$

onde z_+ é a valência do cátion e z_- a do ânion. Os coeficientes de atividade médios para soluções eletrolíticas são, em geral, obtidos experimentalmente, mas podem ser calculados para soluções eletrolíticas muito diluídas.

Podemos calcular a não-idealidade dos íons em soluções muito diluídas considerando as interações eletrostáticas coulombianas que ocorrem. Para um determinado íon em solução, a presença de um íon com carga oposta é favorável em termos de energia, enquanto a presença de um íon com a mesma carga é desfavorável; assim, um íon em solução terá, em média, mais íons com carga oposta próximos a ele do que íons com a mesma carga.[3] Quantificando esses argumentos, Debye e Hückel estudaram a não-idealidade no limite de soluções muito diluídas, chegando à seguinte expressão:[4]

$$\ln \gamma_\pm = -A|z_+ z_-|\sqrt{I} \tag{9.76}$$

O coeficiente A agrupa vários termos provenientes da teoria e pode ser considerado um parâmetro do solvente que depende da permissividade relativa do solvente e da temperatura. A força iônica, I, é dada por:

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2 c_i \tag{9.77}$$

onde o somatório considera todos os íons. Para a água a 25°C, $A = 1{,}17$, onde a concentração do estado padrão 1 m é usada para I, de modo a tornar A adimensional. Sistemas reais começam a divergir da Equação (9.76) em concentrações maiores do que apenas 0,01 m. A teoria Debye-Hückel foi posteriormente modificada para se obter uma melhor concordância para soluções mais concentradas. Uma dessas expressões adiciona um parâmetro ajustável com base em dados experimentais, B:

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{A|z_+ z_-|\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \tag{9.78}$$

Para a água a 25°C, $B = 0{,}33$. A Equação (9.78) está em acordo com os dados experimentais para concentrações de aproximadamente 0,1 m. Uma outra abordagem é descrever a não-idealidade do solvente por meio de um modelo de coeficiente de atividade e em seguida determinar a atividade dos íons por meio da equação de Gibbs-Duhem. Mais detalhes são apresentados em outros livros.[5]

▶ EXEMPLO 9.13
Cálculo de K a partir de $E°$

A reação inversa de desproporcionamento do cobre foi proposta para gravação (*etching*) do cobre sólido:

$$Cu + Cu^{2+}(l) \longrightarrow 2Cu^{+}(l) \tag{E9.13}$$

Calcule a constante de equilíbrio da reação de desproporcionamento. Ela ocorrerá espontaneamente?

---

[3]No Capítulo 4, usamos esse mesmo tipo de argumento para compreender por que existe uma força atrativa líquida para substâncias com momentos de dipolo.

[4]Veja J. O. Bockris e A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (Vol. 1) (Nova York: Plenum Press, 1970).

[5]J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler e E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3ª ed. (Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1999).

SOLUÇÃO O potencial padrão da Reação (E9.13) é obtido somando-se as duas meias-reações obtidas da Tabela 9.1:

$$\begin{aligned} &Cu^{2+}(l) + e^- \longrightarrow Cu^+(l) && E^\circ = 0{,}153\ V \\ &Cu \longrightarrow Cu^+(l) + e^- && E^\circ = -0{,}521\ V \end{aligned}$$

A soma dos potenciais padrões das meias-reações fornece

$$E^\circ_{rxn} = 0{,}153 - 0{,}521 = -0{,}368\ V$$

Utilizando-se a Equação (9.73), obtém-se

$$\Delta g^o_{rxn} = -zFE^\circ_{rxn} = \left(-1\left[\frac{\text{mol } e^-}{\text{mol } Cu^{2+}}\right]\right) \times \left(96.485\left[\frac{C}{\text{mol } e^-}\right]\right) \times (-0{,}37\ [V]) = 35{,}6\ [kJ/mol]$$

Pela definição de constante de equilíbrio, temos

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta g^\circ_{rxn}}{RT}\right) = 5{,}7 \times 10^{-7}$$

A constante de equilíbrio é pequena e o *etching* não ocorrerá espontaneamente. Porém, se aplicarmos trabalho por meio da aplicação de um potencial elétrico, podemos gravar o cobre. Na verdade, esse processo é usado para gravar as trilhas na fabricação de placas de circuito impresso. ◀

▶ EXEMPLO 9.14
Cálculo do Potencial de Eletrodo Necessário para a Eletrodeposição do Cobre

Considere a eletrodeposição do cobre pelo processo mostrado na Figura 9.4. Calcule o potencial de eletrodo mínimo para se obter a eletrodeposição do cobre. A solução aquosa tem a seguinte composição: $CuSO_4$ 0,07 *m* e pH = 1. Admita que a solução é ideal.

SOLUÇÃO $Cu^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ = 0{,}34\ V$

Para obtermos o valor da meia-reação de oxidação, usamos o negativo do valor tabelado na Tabela 9.1:

$$H_2O(l) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(l) + 2e^- \qquad E^\circ = -1{,}23\ V$$

onde fizemos uso do fato de que potenciais padrões de células são independentes do número de elétrons em que a reação está baseada. A soma da meia-reação de redução com a meia-reação de oxidação dá

$$H_2O(l) + Cu^{2+}(l) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(l) + Cu(s) \qquad \Delta E^\circ_{rxn} = 0{,}34 - 1{,}23 = -0{,}89\ V$$

A aplicação da Equação (9.72) a esse sistema dá

$$E = E^\circ_{rxn} - \frac{RT}{zF}\ln\left[\prod_{\text{vapores}}(p_i)^{\nu_i}\prod_{\text{líquidos}}(c_i\gamma_i^m)^{\nu_i}\right] = E^\circ_{rxn} - \frac{RT}{zF}\ln\left[\frac{p_{O_2}^{1/2}\,c_{H^+}^2}{c_{Cu^{2+}}}\right] \qquad \text{(E9.14)}$$

Se admitirmos que as bolhas de O_2 (o produto) borbulham a uma pressão parcial de 1 bar, a Equação (E9.14) torna-se

$$E = E^\circ_{rxn} - \frac{2{,}303\,RT}{zF}\log c_{H^+}^2 + \frac{RT}{zF}\ln[c_{Cu^{2+}}]$$

Uma vez que o pH é definido como pH = $-\log(c_{H^+})$, obtemos

$$E = E^\circ_{rxn} + \frac{2{,}303RT}{zF}2pH + \frac{RT}{zF}\ln[c_{Cu^{2+}}] = -0{,}90\ V$$

Assim, temos que aplicar um potencial maior que 0,90 V para eletrodepositar cobre a partir da solução. ◀

▶ 9.7 VÁRIAS REAÇÕES

Extensão da Reação e Constante de Equilíbrio para *R* Reações

Ao tratar de sistemas reacionais, somos freqüentemente confrontados com casos em que existem vários caminhos de reação possíveis (a Figura 9.1 mostra um desses casos). Estender o nosso desenvolvimento de equilíbrios de reações químicas a mais de uma reação é um procedimento imediato. Para construir o problema de equilíbrio de várias reações, temos

que escolher R reações químicas *independentes* diferentes para descrever o sistema. Um conjunto de reações é considerado independente se não for possível obter qualquer uma das reações por meio de uma combinação linear das outras. Quando são consideradas várias reações, cada uma delas tem a sua própria extensão de reação, ξ_k. Assim, temos que considerar a estequiometria de cada substância i em cada uma das k reações químicas das quais ela participa. A Equação (9.16) se aplica a cada uma das reações individuais (1, 2,... k ... R); assim, agora temos que somar para todas as i substâncias e para cada uma das k reações. Matematicamente, isto corresponde a um somatório duplo, como o que se vê a seguir:

$$\sum_{k=1}^{R}\sum_{i=1}^{m}\nu_{ik}A_{ik} = 0 \tag{9.79}$$

De modo semelhante, a Equação (9.21) tem que ser escrita para cada uma das k extensões da reação. Novamente, a matemática requer uma soma sobre todas as R reações:

$$\mathrm{d}n_i = \sum_{k=1}^{R}\nu_{ik}\mathrm{d}\xi_k \tag{9.80}$$

Se integrarmos a Equação (9.80), obteremos:

$$n_i = n_i^o + \sum_{k=1}^{R}\nu_{ik}\xi_k \tag{9.81}$$

Somando sobre todas as i substâncias em uma determinada fase, como, por exemplo, na fase vapor,

$$n^v = n^o + \sum_{k=1}^{R}\nu_k\xi_k \tag{9.82}$$

onde n^v e n^o são definidos analogamente à Seção 9.3. Finalmente, a divisão da Equação (9.81) pela Equação (9.82) fornece

$$y_i = \frac{n_i}{n^v} = \frac{n_i^o + \sum_{k=1}^{R}\nu_{ik}\xi_k}{n^o + \sum_{k=1}^{R}\nu_k\xi_k} \tag{9.83}$$

Para encontrar a composição de equilíbrio do sistema, temos que determinar as constantes de equilíbrio, K_k, para todas as R reações. Cada constante de equilíbrio pode ser determinada independentemente, usando os dados termoquímicos apropriados, conforme discutimos nas Seções 9.4 e 9.5. Podemos, então, aplicar a Equação (9.35) para cada reação. O resultado obtido é um sistema de k equações algébricas não-lineares acopladas, cuja solução fornece as extensões das reações, ξ_k. Uma vez que todas as extensões das reações sejam determinadas, a composição de equilíbrio pode ser encontrada pela Equação (9.81) ou pela Equação (9.83). Para exemplificar como montar tal problema, um exemplo baseado na reação discutida na Figura 9.1 é ilustrativo.

▶ EXEMPLO 9.15
Especificação das Reações Químicas na Figura 9.1

Considere a adição de 1 mol de HBr a 1 mol de butadieno, tal como se descreve na Figura 9.1. Desenvolva as equações que você precisaria resolver para determinar a composição do sistema em equilíbrio a uma dada T e uma dada P.

SOLUÇÃO Precisamos especificar duas reações independentes. Um possível conjunto a ser escolhido é o das reações descritas na Figura 9.1:

$$C_4H_6 + HBr \rightleftarrows 1 - BrC_4H_7 \qquad \text{reação 1} \tag{E9.15A}$$

$$C_4H_6 + HBr \rightleftarrows 3 - BrC_4H_7 \qquad \text{reação 2} \tag{E9.15B}$$

De acordo com as Equações (9.81) a (9.83), obtém-se

$$n_{C_4H_6} = 1 - \xi_1 - \xi_2 \qquad y_{C_4H_6} = (1 - \xi_1 - \xi_2)/(2 - \xi_1 - \xi_2)$$

$$n_{HBr} = 1 - \xi_1 - \xi_2 \qquad y_{HBr} = (1 - \xi_1 - \xi_2)/(2 - \xi_1 - \xi_2)$$

$$n_{1-BrC_4H_7} = \xi_1 \qquad y_{1-BrC_4H_7} = \xi_1/(2 - \xi_1 - \xi_2)$$

$$n_{3-BrC_4H_7} = \xi_2 \qquad y_{3-BrC_4H_7} = \xi_2/(2 - \xi_1 - \xi_2)$$

$$n^v = 2 - \xi_1 - \xi_2$$

Então, as duas constantes de equilíbrio são escritas como:

$$K_1 = \frac{y_{1-BrC_4H_7}}{y_{C_4H_6} y_{HBr} P} = \frac{\xi_1(2 - \xi_1 - \xi_2)}{(1 - \xi_1 - \xi_2)^2 P} \qquad \text{(E9.15C)}$$

$$K_2 = \frac{y_{3-BrC_4H_7}}{y_{C_4H_6} y_{HBr} P} = \frac{\xi_2(2 - \xi_1 - \xi_2)}{(1 - \xi_1 - \xi_2)^2 P} \qquad \text{(E9.15D)}$$

Cada constante de equilíbrio pode ser determinada por meio de dados termoquímicos apropriados, como discutimos na Seção 9.4. Uma vez que os valores para K_1 e K_2 sejam obtidos, as Equações (E9.15C) e (E9.15D) poderão ser resolvidas para as duas incógnitas, ξ_1 e ξ_2. O cálculo do número de moles e das frações molares das substâncias presentes no equilíbrio é então direto. ◀

Regra das Fases de Gibbs para Sistemas Reacionais

Vamos admitir que temos um sistema em que as substâncias sofrem reação química através do rearranjo de suas ligações, de modo a minimizar a energia de Gibbs total e atingir o equilíbrio. Embora tenhamos identificado as substâncias envolvidas e as suas fases, não conhecemos o mecanismo da reação. Na verdade, podem existir muitas reações simultâneas capazes de descrever esses rearranjos moleculares. Podemos estar interessados em questões a respeito de como configurar o problema do equilíbrio químico, tais como "Que equações devemos utilizar para descrever as reações?" e "Como saber se o número de reações incluídas é o suficiente?"

Mostra-se que até onde os cálculos termodinâmicos (isto é, de equilíbrio) vão, não precisamos escolher as reações reais que ocorrem no sistema; somos livres para escolher qualquer conjunto de reações independentes que possamos imaginar. Como vimos anteriormente, caminhos hipotéticos são freqüentemente convenientes para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Como o cálculo de equilíbrios químicos é baseado em uma propriedade termodinâmica — a energia Gibbs —, não devemos nos surpreender com o fato de esse cálculo ser independente do caminho de reação utilizado.

O número de reações químicas que precisamos especificar pode ser obtido por meio da regra das fases de Gibbs para sistemas reacionais. A regra das fases para sistemas reacionais é obtida contando-se o número total de variáveis no sistema e certificando-se de que ele seja igual ao número de equações independentes de que dispo mos. Isto é feito do mesmo modo que contabilizamos as variáveis para sistemas em que não ocorrem reações no Exemplo 6.14. Omitiremos os detalhes dessa contagem e apresentaremos apenas os resultados. O número de reações químicas independentes, R, necessárias para se especificar o sistema é dado por:

$$R = m - \Im + 2 - \pi - s \qquad (9.84)$$

onde

m = número de substâncias químicas
$\Im$ = número de graus de liberdade, isto é, o número de propriedades intensivas independentes
π = número de fases no sistema
s = restrições estequiométricas

A Equação (9.84) mostra o número de reações independentes, R, que precisamos especificar para as m substâncias químicas presentes. As restrições estequiométricas, s, são ditadas

pelas condições de entrada, uma vez que a razão entre os elementos tem que permanecer a mesma. Contanto que as reações escolhidas sejam independentes, a solução do problema dos equilíbrios de várias reações fornecerá a composição de equilíbrio do sistema. Com efeito, se escolhêssemos um conjunto diferente de equações, contanto que elas fossem independentes e satisfizessem o número dado pela Equação (9.84), nós obteríamos o mesmo resultado para a composição de equilíbrio.

▶ EXEMPLO 9.16
Aplicação da Regra das Fases de Gibbs às Reações na Figura 9.1

Aplique a regra das fases para determinar o número de reações independentes necessário para se calcular a composição de equilíbrio do sistema do butadieno mostrado na Figura 9.1, dados T, P e a composição inicial dos reagentes.

SOLUÇÃO Precisamos determinar todas as grandezas do lado direito da Equação 9.84. As substâncias presentes são

$$C_4H_6, HBr, 1-BrC_4H_7, 3-BrC_4H_7$$

Assim, $m = 4$. Como esta reação ocorre em fase gasosa, $\pi = 1$. Especificamos 2 graus de liberdade, T e P. A razão de entrada, $n^o_{C_4H_6}/n^o_{HBr}$, impõe uma restrição estequiométrica. Se soubermos quanto produto é formado, 1 — BrC_4H_7 e 3 — BrC_4H_7, o número de reagentes está determinado. Da Equação (9.84),

$$R = m - \mathcal{S} + 2 - \pi - s = 4 - 2 + 2 - 1 - 1 = 2$$

Logo, temos que especificar duas equações independentes. ◀

▶ EXEMPLO 9.17
Outra Formulação do Exemplo 9.15

O Exemplo 9.16 sugere que precisamos especificar duas equações independentes para calcular o equilíbrio da reação química do sistema do butadieno. Sugira um conjunto que seja uma alternativa àquele usado no Exemplo 9.15. Mostre como você resolveria o problema com essas reações.

SOLUÇÃO Escolhemos, agora, a reação de isomerização para reação 2′, de modo que:

$$C_4H_6 + HBr \rightleftarrows 1-BrC_4H_7 \qquad \text{reação 1} \tag{E9.17A}$$

$$1-BrC_4H_7 \rightleftarrows 3-BrC_4H_7 \qquad \text{reação 2} \tag{E9.17B}$$

Como as reações 1 e 2′ também são independentes, elas podem ser usadas para determinar a composição do sistema mostrado na Figura 9.1. Neste caso, obtém-se

$$\begin{aligned} n_{C_4H_6} &= 1 - \xi_1 & y_{C_4H_6} &= (1-\xi_1)/(2-\xi_1) \\ n_{HBr} &= 1 - \xi_1 & y_{HBr} &= (1-\xi_1)/(2-\xi_1) \\ n_{1-BrC_4H_7} &= \xi_1 - \xi_2 & y_{1-BrC_4H_7} &= (\xi_1-\xi_2)/(2-\xi_1) \\ n_{3-BrC_4H_7} &= \xi_2 & y_{3-BrC_4H_7} &= \xi_2/(2-\xi_1) \\ \hline n^v &= 2 - \xi_1 \end{aligned}$$

As constantes de equilíbrio podem ser escritas por meio das composições de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{y_{1-BrC_4H_7}}{y_{C_4H_6}y_{HBr}P} = \frac{(\xi_1-\xi_2)(2-\xi_1)}{(1-\xi_1)^2P} \tag{E9.17C}$$

$$K_2 = \frac{y_{3-BrC_4H_7}}{y_{1-BrC_4H_7}} = \frac{\xi_2}{(\xi_1-\xi_2)} \tag{E9.17D}$$

Pode-se encontrar cada constante de equilíbrio utilizando-se dados termoquímicos apropriados, como discutimos na Seção 9.4. Uma vez obtidos os valores de K_1 e de K_2, as Equações (E9.17C) e (E9.17D) podem ser resolvidas para as incógnitas ξ_1 e ξ_2. Observe que os valores dados por K_2 diferem daqueles dados pela Equação E9.15D; logo, o valor de ξ_2 também será diferente. Entretanto, as composições calculadas serão idênticas àquelas do Exemplo 9.15. Este resultado ilustra a magia do equilíbrio químico: *qualquer que seja o conjunto de reações independentes por nós escolhido, as composições de equilíbrio calculadas serão as mesmas.* ◀

▶ EXEMPLO 9.18
Craqueamento do Metano

A reformação do metano com vapor pode ser usada para produzir hidrogênio gasoso. CO e CO_2 são observados como produtos secundários. Usando uma razão de entrada de 4:1 de H_2O para CH_4

e a pressão de 1 bar, calcule a composição de equilíbrio obtida na faixa de temperatura de 600 a 1100 K.

SOLUÇÃO Primeiro aplicamos a regra das fases para determinar o número de reações independentes que temos que especificar. Para cada cálculo, temos cinco substâncias, uma fase, uma temperatura e uma pressão específicas. Também especificamos a razão de alimentação na entrada do reator. Assim, os elementos no sistema formam a restrição estequiométrica; suas razões têm que ser idênticas às razões que eles têm na alimentação. A razão dos elementos O:H é fixada em 1:3; de modo semelhante, a razão de C:H é fixada em 1:12. Logo, temos duas outras restrições estequiométricas, s. O número de reações independentes é dado por

$$R = m - \Im + 2 - \pi - s = 5 - 2 + 2 - 1 - 2 = 2$$

Para um conjunto de duas reações independentes, podemos escolher:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \qquad \text{reação 1} \qquad \text{(E9.18A)}$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2 \qquad \text{reação 2} \qquad \text{(E9.18B)}$$

Você pode resolver este problema com um conjunto de reações diferentes? De acordo com as Equações (9.81) a (9.83), temos

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= 1 - \xi_1 - \xi_2 \\ n_{H_2O} &= 4 - \xi_1 - 2\xi_2 \\ n_{H_2} &= 3\xi_1 + 4\xi_2 \\ n_{CO} &= \xi_1 \\ n_{CO_2} &= \xi_2 \\ \hline n^v &= 5 + 2\xi_1 + 2\xi_2 \end{aligned} \qquad \begin{aligned} y_{CH_4} &= \frac{1 - \xi_1 - \xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \\ y_{H_2O} &= \frac{4 - \xi_1 - 2\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \\ y_{H_2} &= \frac{3\xi_1 + 4\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \\ y_{CO} &= \frac{\xi_1}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \\ y_{CO_2} &= \frac{\xi_2}{5 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \end{aligned}$$

Se admitirmos comportamento de gás ideal a 1 bar, as constantes de equilíbrio podem ser escritas como:

$$K_1 = \frac{y_{CO}\, y_{H_2}^3}{y_{CH_4}\, y_{H_2O}} P^2 = \frac{(\xi_1)(3\xi_1 + 4\xi_2)^3}{(5 + 2\xi_1 + 2\xi_2)^2 (1 - \xi_1 - \xi_2)(4 - \xi_1 - 2\xi_2)} P^2 \qquad \text{(E9.18C)}$$

$$K_2 = \frac{y_{CO_2}\, y_{H_2}^4}{y_{CH_4}\, y_{H_2O}^2} P^2 = \frac{(\xi_2)(3\xi_1 + 4\xi_2)^4}{(5 + 2\xi_1 + 2\xi_2)^2 (1 - \xi_1 - \xi_2)(4 - \xi_1 - 2\xi_2)^2} P^2 \qquad \text{(E9.18D)}$$

Para obtermos as constantes de equilíbrio a temperaturas elevadas, precisamos de dados termoquímicos apropriados. A energia de Gibbs e a entalpia de reação, bem como os dados de capa-

TABELA E9.18A Resumo de Dados Termoquímicos Provenientes dos Apêndices A.2 e A.3

	CH_4	H_2	H_2O	CO	CO_2	Reação 1	Reação 2
Δg_f	−50,72	0	−228,57	−137,17	−394,36	142,12	113,50
Δh_f	−74,81	0	−241,82	−110,53	−393,51	206,10	164,94
ν_1	−1	3	−1	1	0		
ν_2	−1	4	−2	0	1		
A_i	1,702	3,249	3,47	3,376	5,457	7,951	9,811
B_i	$9{,}08 \times 10^{-3}$	$4{,}22 \times 10^{-4}$	$1{,}45 \times 10^{-3}$	$5{,}57 \times 10^{-4}$	$1{,}05 \times 10^{-3}$	$-8{,}708 \times 10^{-3}$	$-9{,}243 \times 10^{-3}$
C_i	$-2{,}16 \times 10^{-6}$	0	0	0	0	$2{,}16 \times 10^{-6}$	$2{,}16 \times 10^{-6}$
D_i	0	$8{,}30 \times 10^{3}$	$1{,}21 \times 10^{4}$	$-3{,}10 \times 10^{3}$	$-1{,}16 \times 10^{5}$	$9{,}70 \times 10^{3}$	$-1{,}067 \times 10^{5}$

TABELA E9.18B Resumo da Solução do Exemplo 9.18

T	K_1	K_2	ξ_1	ξ_2	y_{CH_4}	y_{H_2}	y_{H_2O}	y_{CO}	y_{CO_2}
600	$4{,}91 \times 10^{-7}$	$1{,}40 \times 10^{-5}$	0,000	0,113	0,170	0,087	0,722	0,000	0,022
650	$1{,}42 \times 10^{-5}$	$2{,}24 \times 10^{-4}$	0,003	0,191	0,150	0,144	0,671	0,000	0,036
700	$2{,}59 \times 10^{-4}$	$2{,}47 \times 10^{-3}$	0,011	0,294	0,124	0,215	0,606	0,002	0,052
750	$3{,}24 \times 10^{-3}$	$2{,}02 \times 10^{-2}$	0,037	0,410	0,094	0,297	0,534	0,006	0,070
800	$3{,}00 \times 10^{-2}$	$1{,}29 \times 10^{-1}$	0,099	0,515	0,062	0,378	0,461	0,016	0,083
850	$2{,}15 \times 10^{-1}$	$6{,}70 \times 10^{-1}$	0,207	0,579	0,033	0,447	0,401	0,032	0,088
900	1,25	2,93	0,332	0,584	0,012	0,488	0,366	0,049	0,085
950	6,07	$1{,}11 \times 10^{1}$	0,424	0,551	0,004	0,500	0,356	0,061	0,079
1000	$2{,}52 \times 10^{1}$	$3{,}70 \times 10^{1}$	0,485	0,509	0,001	0,499	0,358	0,069	0,073
1050	$9{,}20 \times 10^{1}$	$1{,}11 \times 10^{2}$	0,540	0,458	0,000	0,493	0,364	0,077	0,065
1100	$2{,}99 \times 10^{2}$	$3{,}02 \times 10^{2}$	0,541	0,458	0,000	0,494	0,363	0,077	0,065
1150	$8{,}78 \times 10^{2}$	$7{,}57 \times 10^{2}$	0,541	0,458	0,000	0,494	0,363	0,077	0,065

cidade calorífica disponíveis nos Apêndices A.2 e A.3, encontram-se resumidos na Tabela E9.18A. A partir desses dados, podemos resolver para K_1 e K_2 a diferentes temperaturas utilizando a Equação (9.52). Esse cálculo é feito em uma planilha eletrônica. A Tabela E9.18B apresenta os valores obtidos a diferentes temperaturas. Uma vez encontradas as constantes de equilíbrio, podem-se resolver as Equações (E9.18C) e (E9.18D) simultaneamente para ξ_1 e ξ_2. As frações molares são, então, calculadas diretamente por meio das equações anteriores. A Tabela E9.18B apresenta os resultados para a extensão da reação e a fração molar de cada substância a diferentes temperaturas. Os gráficos da extensão da reação e da fração molar, ambos *contra* a temperatura, são apresentados na Figura E9.18. A partir desta análise, em que condição de temperatura você realizaria essa reação? Que outras perguntas você faria? ◀

▶ EXEMPLO 9.19
Crescimento de Filmes Finos de Silício a Partir de Clorosilano

Filmes finos de monocristal de silício, ou silício *epitaxial*, são necessários para a fabricação de circuitos integrados. Esses filmes são obtidos reagindo-se quimicamente um gás de alimentação de clorosilano na presença de H_2 a temperatura elevada. Considere o crescimento de Si epitaxial a 1300 K e 1 bar. Compare quanto Si é produzido no equilíbrio a partir de $SiCl_4$ *versus* $SiCl_3H$ como gases de alimentação, em diluições de H_2 de 1:1 até 150:1 para a razão H_2:clorosilano. Admita que estejam presentes no equilíbrio as seguintes substâncias: Si, $SiCl_2$, $SiCl_4$, $SiCl_3H$, $SiCl_2H_2$, $SiClH_3$, SiH_4, H_2, HCl.

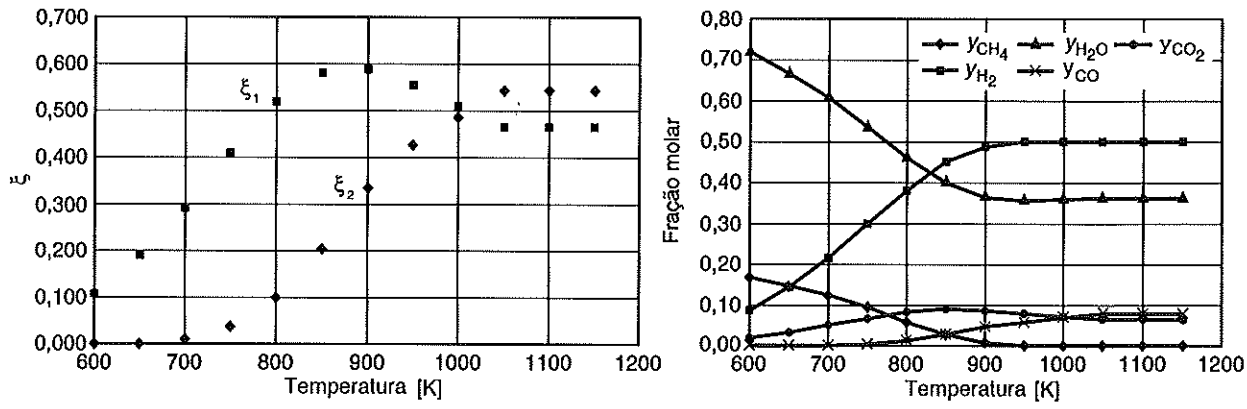


Figura E9.18 Extensão da reação *contra* temperatura e fração molar *contra* temperatura, no equilíbrio, para a reformação do metano com vapor.

Estão disponíveis os seguintes dados:

Energias de Gibbs de Formação em [kJ/mol] a 1300 K

Substância	$SiCl_2$	$SiCl_4$	$SiCl_3H$	$SiCl_2H_2$	$SiClH_3$	SiH_4	HCl
$\left(\Delta g^o_{f,1300}\right)_i$	−216,012	−492,536	−356,537	−199,368	−28,482	151,897	−102,644

SOLUÇÃO Primeiro aplicamos a regra das fases para determinar quantas reações independentes são necessárias. Considerando que o silício pode estar presente na fase gasosa ou na fase sólida, sua estequiometria no vapor não está fixada à razão de alimentação. Por outro lado, a razão Cl:H tem que permanecer constante. Assim, temos $s = 1$ e podemos escrever:

$$R = m - \mathcal{S} + 2 - \pi - s = 9 - 2 + 2 - 2 - 1 = 6$$

São construídas, então, seis reações independentes como se segue (outras escolhas também são possíveis):

$$SiCl_4 + H_2 \rightleftarrows SiCl_2 + 2HCl \qquad \text{reação 1}$$
$$SiCl_4 + H_2 \rightleftarrows SiCl_3H + HCl \qquad \text{reação 2}$$
$$SiCl_3H + H_2 \rightleftarrows SiCl_2H_2 + HCl \qquad \text{reação 3}$$
$$SiCl_2H_2 + H_2 \rightleftarrows SiClH_3 + HCl \qquad \text{reação 4}$$
$$SiClH_3 + H_2 \rightleftarrows SiH_4 + HCl \qquad \text{reação 5}$$
$$SiCl_4 + 2H_2 \rightleftarrows Si(s) + 4HCl \qquad \text{reação 6}$$

Em seguida, escrevemos a concentração de cada substância em termos da extensão da reação dessas seis reações:

$$\begin{aligned}
n_{SiCl_4} &= n^o_{SiCl_4} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_6 \\
n_{SiCl_2} &= \xi_1 \\
n_{SiCl_3H} &= n^o_{SiCl_3H} + \xi_2 - \xi_3 \\
n_{SiCl_2H_2} &= \xi_3 - \xi_4 \\
n_{SiClH_3} &= \xi_4 - \xi_5 \\
n_{SiH_4} &= \xi_5 \\
n_{H_2} &= n^o_{H_2} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6 \\
n_{HCl} &= 2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + 4\xi_6 \\
n^v &= n^o_{SiCl_4} + n^o_{SiCl_3H} + n^o_{H_2} + \xi_1 + \xi_6 \\
n_{Si} &= \xi_6
\end{aligned}$$

As seis constantes de equilíbrio são então escritas admitindo-se comportamento de gás ideal:

$$K_1 = \frac{y_{SiCl_2}\, y^2_{HCl}}{y_{SiCl_4}\, y_{H_2}} P$$
$$= \frac{(\xi_1)(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + 4\xi_6)^2}{\left(n^o_{SiCl_4} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_6\right)\left(n^o_{H_2} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6\right)\left(n^o_{SiCl_4} + n^o_{SiCl_3H} + n^o_{H_2} + \xi_1 + \xi_6\right)} P$$

$$K_2 = \frac{y_{SiCl_3H}\, y_{HCl}}{y_{SiCl_4}\, y_{H_2}} = \frac{\left(n^o_{SiCl_3H} + \xi_2 - \xi_3\right)(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + 4\xi_6)}{\left(n^o_{SiCl_4} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_6\right)\left(n^o_{H_2} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6\right)}$$

$$K_3 = \frac{y_{SiCl_2H_2}\, y_{HCl}}{y_{SiCl_3H}\, y_{H_2}} = \frac{(\xi_3 - \xi_4)(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + 4\xi_6)}{(n^o_{SiCl_3H} + \xi_2 - \xi_3)(n^o_{H_2} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6)}$$

$$K_4 = \frac{y_{SiClH_3}\, y_{HCl}}{y_{SiCl_2H_2}\, y_{H_2}} = \frac{(\xi_4 - \xi_5)(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + 4\xi_6)}{(\xi_3 - \xi_4)(n^o_{H_2} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6)}$$

$$K_5 = \frac{y_{SiH_4}\, y_{HCl}}{y_{SiClH_3}\, y_{H_2}} = \frac{(\xi_5)(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + 4\xi_6)}{(\xi_4 - \xi_5)(n^o_{H_2} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6)}$$

$$K_6 = \frac{\left(\frac{\hat{f}_{Si}}{f^o_{Si}}\right) y^4_{HCl}}{y_{SiCl_4}\, y^2_{H_2}}$$

$$= \frac{(1)(2\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \xi_5 + 4\xi_6)^4}{(n^o_{SiCl_4} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_6)(n^o_{H_2} - \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6)^2(n^o_{SiCl_4} + n^o_{SiCl_3H} + n^o_{H_2} + \xi_1 + \xi_6)} P$$

A partir dos valores da energia de Gibbs, podemos calcular os valores das seis constantes de equilíbrio. Temos que obter, então, as seis extensões das reações a partir de suas respectivas constantes de equilíbrio. Um exemplo de uma solução obtida através de planilha eletrônica, para uma razão de alimentação de H_2: $SiCl_4$ de 1:1, é dado a seguir:

T [K]	1300
P [bar]	1
$n^o_{H_2}$	1
$n^o_{SiCl_4}$	1
$n^o_{SiCl_3H}$	0

	$\left(\Delta g^o_{f,1300}\right)_i$	n_i	y_i
H_2	0	0,8214	0,406
$SiCl_2$	−216,012	0,0763	$3{,}77 \times 10^{-2}$
$SiCl_4$	−492,536	0,7770	$3{,}84 \times 10^{-1}$
$SiCl_3H$	−356,537	0,1912	$9{,}44 \times 10^{-2}$
$SiCl_2H_2$	−199,368	0,0066	$3{,}28 \times 10^{-3}$
$SiClH_3$	−28,482	0,0001	$3{,}20 \times 10^{-5}$
SiH_4	151,897	0,0000	$1{,}30 \times 10^{-7}$
HCl	−102,644	0,1525	$7{,}53 \times 10^{-2}$
Total		2,0251	
Si		−0,0512	

	K_i	ξ_i	$K_{i,calc}$	$K_i - K_{i,calc}$
Reação 1	$1{,}37 \times 10^{-3}$	0,0763	$1{,}37 \times 10^{-3}$	$1{,}71 \times 10^{-8}$
Reação 2	$4{,}57 \times 10^{-2}$	0,1979	$4{,}57 \times 10^{-2}$	$1{,}02 \times 10^{-8}$
Reação 3	$6{,}44 \times 10^{-3}$	0,0067	$6{,}44 \times 10^{-3}$	$6{,}74 \times 10^{-10}$
Reação 4	$1{,}81 \times 10^{-3}$	0,0001	$1{,}81 \times 10^{-3}$	$1{,}19 \times 10^{-10}$
Reação 5	$7{,}52 \times 10^{-4}$	0,0000	$7{,}52 \times 10^{-4}$	$-2{,}15 \times 10^{-11}$
Reação 6	$5{,}09 \times 10^{-4}$	−0,0512	$5{,}09 \times 10^{-4}$	$2{,}84 \times 10^{-10}$

A solução é obtida calculando-se a constante de equilíbrio K_i de duas maneiras: (1) a partir dos dados da energia de Gibbs (representado por K_i) e (2) a partir das extensões das reações (representadas por $K_{i,calc}$). As extensões das reações são variadas até que dois valores satisfaçam o critério de convergência baseado na diferença $K_i - K_{i,calc}$. Neste caso, a extensão da reação 6 é negativa, o que indica que o Si sólido seria realmente removido, ou decapado, a partir do substrato. Logo, a termodinâmica nos

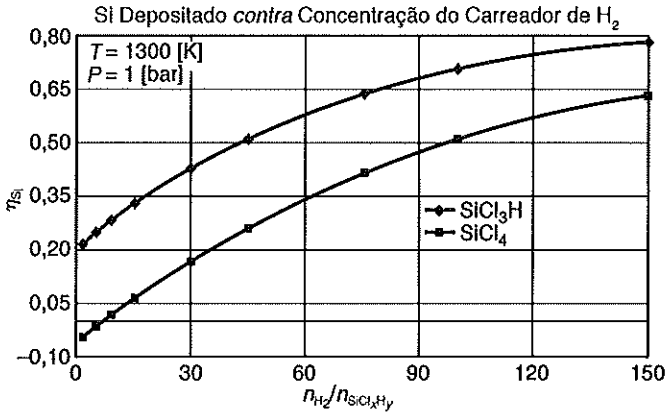


Figura E9.19 Eficiência da deposição de $SiCl_4$ e $SiCl_3H$, a 1300 K e 1 bar, em diferentes diluições de H_2.

diz que não há maneira de depositar Si nessas condições. Definimos a eficiência de deposição de equilíbrio, η, como

$$\eta = \frac{\text{quantidade de Si depositado como sólido}}{\text{quantidade de Si no gás de alimentação}}$$

No caso anterior, na verdade obtivemos uma eficiência de −0,0512, pois o Si foi removido. O estudo completo do caso é apresentado no gráfico da Figura E9.19. ◀

Solução de Equilíbrios de Várias Reações por Minimização da Energia de Gibbs

Nesta seção, desenvolvemos um outro conjunto de equações algébricas não-lineares acopladas, para resolver problemas de equilíbrios de reações químicas que envolvam várias reações. No Capítulo 8, mostramos como resolver um problema de ELL primeiro comparando as fugacidades (Exemplo 8.14) e, depois, minimizando a energia de Gibbs (Exemplo 8.15). Podemos fazer essencialmente o mesmo para equilíbrios de várias reações. Vimos anteriormente como resolver esse conjunto de equações escrevendo explicitamente um conjunto de reações independentes. Em seguida, usamos a **formulação da constante de equilíbrio,** análoga à de uma única reação, para resolver um conjunto de R equações para cada extensão da reação. Agora, aprenderemos uma outra abordagem para chegar à mesma resposta. Resolvemos para a composição de equilíbrio por meio da **minimização da energia de Gibbs total** do sistema. Esta abordagem é útil no desenvolvimento de algoritmos de computador para resolver reações para sistemas complexos.

Primeiro introduzimos a matriz dos coeficientes de fórmula química, β_{ij}. Esta matriz relaciona os j elementos, b_j, em nosso sistema com a substância i. Podemos relacionar essas duas quantidades como se segue:

$$\sum_{i=1}^{m} n_i \beta_{ij} = b_j \tag{9.85}$$

Todas as m substâncias, n_i que estão presentes no sistema, como, por exemplo, CH_4, H_2O, H_2, CO, CO_2

Todos os l elementos, b_j que estão presentes no sistema, como, por exemplo, C,H,O

onde somamos para todas as m substâncias no sistema. Podemos escrever a energia de Gibbs do sistema como

$$G = \sum_{i=1}^{m} \mu_i n_i \tag{9.86}$$

Em seguida, definimos uma nova função, G', por meio da introdução dos multiplicadores de Lagrange, λ_j:

$$G' = \sum_{i=1}^{m} \mu_i n_i + \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \left(\sum_{i=1}^{m} n_i \beta_{ij} - b_j \right) \tag{9.87}$$

A inspeção da Equação (9.85) mostra que o termo somado à Equação (9.87) é zero. Logo, podemos reformular o nosso problema por meio da minimização de G'. Para encontrar a composição na qual essa função é um mínimo, fazemos a sua derivada em relação a n_i igual a zero:

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = 0 = \mu_i + \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \beta_{ij} \tag{9.88}$$

Inserimos, agora, a expressão apropriada para o potencial químico da fase, como fizemos anteriormente. Por exemplo, para um gás ideal, obtemos

$$g_i^o + RT \ln y_i P + \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \beta_{ij} = 0 \tag{9.89}$$

Podemos substituir a energia de Gibbs padrão da substância i pela energia de Gibbs de formação da substância i na Equação (9.89). Como escreveremos uma equação para toda substância no sistema, a parcela das energias de Gibbs das substâncias puras na energia de Gibbs de formação cancelam-se uma à outra. Assim, obtemos

$$\Delta g_i^f + RT \ln y_i P + \sum_{j=1}^{l} \lambda_j \beta_{ij} = 0 \tag{9.90}$$

As Equações (9.85) e (9.90) representam um conjunto de $m + l$ equações que podem ser resolvidas para as incógnitas y_i e λ_j. O Exemplo 9.20 mostra como resolvemos o mesmo problema que encontramos no Exemplo 9.18 usando a minimização de energia de Gibbs. Expressões semelhante à Equação (9.90) podem ser desenvolvidas para gases reais, líquidos e sólidos.

▶ EXEMPLO 9.20
Craqueamento do Metano — Nova Abordagem

Reformule a solução do Exemplo 9.18 usando a minimização da energia de Gibbs. Compare os resultados a 800 K. As energias de Gibbs de formação a 800 K são dadas por

Substância	CH_4	H_2O	CO	CO_2
$\left(\Delta g^o_{f,800}\right)_i$ em [kJ/mol]	−2,057	−192,713	−182,494	−203,595

SOLUÇÃO Primeiro formulamos a matriz de coeficientes e o vetor b para uma razão de entrada de 4:1 de H_2O : CH_4. Para a matriz de coeficientes de fórmulas químicas, escrevemos as substâncias nas linhas e os elementos nas colunas:

$$\begin{array}{c} \\ CH_4 \\ H_2O \\ H_2 \\ CO \\ CO_2 \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} C & H & O \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1 & 4 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \end{bmatrix} \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{l} b_C = 1 \\ b_H = 12 \\ b_O = 4 \end{array}$$

ou em notação matricial:

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & 4 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad b = \begin{bmatrix} 1 \\ 12 \\ 4 \end{bmatrix}$$

A Equação (9.85) dá:

$$[n_{CH_4}\ n_{H_2O}\ n_{H_2}\ n_{CO}\ n_{CO_2}]\begin{bmatrix}1 & 4 & 0\\ 0 & 2 & 1\\ 0 & 2 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 2\end{bmatrix} = [1\ \ 12\ \ 4]$$

que pode ser escrita como três equações acopladas:

$$n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 1 \tag{E9.20A}$$

$$4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} = 12 \tag{E9.20B}$$

$$n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = 4 \tag{E9.20C}$$

A Equação (9.90) pode ser escrita para cada uma das $N = 5$ substâncias como

$$\Delta g^o_{f,CH_4} + RT\ln\frac{n_{CH_4}}{n_T} + \lambda_C + 4\lambda_H = 0 \tag{E9.20D}$$

$$\Delta g^o_{f,H_2O} + RT\ln\frac{n_{H_2O}}{n_T} + 2\lambda_H + \lambda_O = 0 \tag{E9.20E}$$

$$\Delta g^o_{f,H_2} + RT\ln\frac{n_{H_2}}{n_T} + 2\lambda_H = 0 \tag{E9.20F}$$

$$\Delta g^o_{f,CO} + RT\ln\frac{n_{CO}}{n_T} + \lambda_C + \lambda_O = 0 \tag{E9.20G}$$

$$\Delta g^o_{f,CO_2} + RT\ln\frac{n_{CO_2}}{n_T} + \lambda_C + 2\lambda_O = 0 \tag{E9.20H}$$

onde

$$n_T = n_{CH_4} + n_{H_2O} + n_{H_2} + n_{CO} + n_{CO_2}$$

As Equações (E9.20A) e (E9.20H) formam um conjunto de oito equações acopladas com oito incógnitas. Esse conjunto de equações pode ser resolvido, fornecendo:[6]

λ_C/RT	λ_O/RT	λ_H/RT	n_{CH_4}	n_{H_2O}	n_{H_2}	n_{CO}	n_{CO_2}
0,73	0,44	30,58	0,30	2,66	2,74	0,13	0,57

Usamos λ_j/RT na solução numérica para ter valores de uma ordem de grandeza razoável, de modo que o algoritmo de solução não-linear numérica se comporta melhor. ◀

▶ 9.8 EQUILÍBRIOS DE REAÇÕES DE DEFEITOS PONTUAIS EM SÓLIDOS CRISTALINOS

A estrutura de um material cristalino é definida por sua rede. A rede cristalina consiste em uma geometria bem definida de unidades repetidas com um átomo em cada ponto da rede. Qualquer quebra da ordem perfeita de um cristal ideal é chamada **defeito**. Embora as concentrações de defeitos presentes no equilíbrio sejam muito pequenas (geralmente menos de 1 parte por milhão), verifica-se que muitas propriedades importantes dos materiais sólidos

[6]Esse conjunto de equações foi resolvido pelo método de Newton-Raphson modificado por meio do software deste livro, o ThermoSolver. Para mais detalhes, veja a documentação do ThermoSolver.

são controladas pela natureza e pela concentração de seus defeitos. Por exemplo, a condutividade, a difusividade e a luminescência dos materiais sólidos podem ser drasticamente alteradas por esses defeitos. Nesta seção, examinamos os **defeitos pontuais**, que são defeitos que ocorrem em um único sítio atômico.[7] Os princípios apresentados neste capítulo são utilizados para descrever as concentrações de defeitos em um cristal em equilíbrio quando o estado do sistema é modificado. A capacidade de controlar a concentração de defeitos nos permite controlar as propriedades cristalinas relacionadas com esses defeitos. Aqui, apresentamos apenas uma avaliação breve. Para uma discussão mais aprofundada deste assunto, podem-se consultar diversos livros.[8]

Defeitos Atômicos

Existem dois tipos principais de defeitos pontuais: defeitos atômicos e defeitos eletrônicos. Um defeito atômico ocorre quando átomos são deslocados das suas posições regulares na rede cristalina. A Figura 9.6 mostra uma representação bidimensional de uma rede cristalina com alguns tipos comuns de defeitos pontuais atômicos. Uma **vacância** ocorre quando um átomo estiver ausente de um sítio da rede que normalmente está ocupado. Um **interstício** ocorre quando um átomo se localiza em uma posição no cristal que não é propriamente um sítio da rede, mas, na verdade, situa-se entre sítios da rede. A Figura 9.6 mostra dois tipos de interstícios. Um **auto-interstício** contém um átomo do mesmo tipo que compõe o cristal em que o interstício está presente, enquanto uma **impureza intersticial** consiste em um átomo estranho ao material. Uma **impureza substitucional** ocorre quando um átomo estranho ao material ocupa um sítio da rede normalmente ocupado por um átomo do material. Em compostos sólidos, tais como AB, podemos ter átomos **trocados,** nos quais a espécie A se localiza em um sítio de B ou vice-versa.

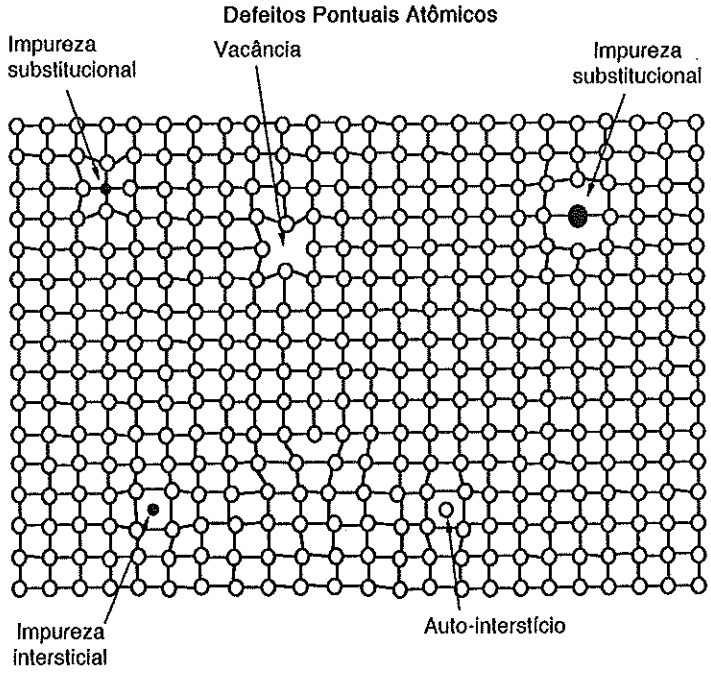


Figura 9.6 Defeitos pontuais atômicos em uma rede cristalina monoatômica.

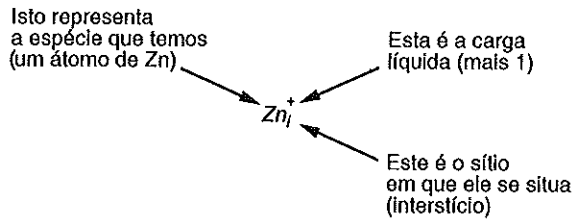
[7]Defeitos dimensionais maiores, tais como discordâncias e contornos de grão, são termodinamicamente instáveis e seus comportamentos têm que ser discutidos através da cinética.

[8]W. van Gool, *Principles of Defect Chemistry in Cristalline Solids* (Nova York: Academic Press,1966); F. A. Kroeger, *The Chemistry of Imperfect Crystals* (Vol. 2) (Nova York: North Holland, 1973); R. A. Swalin *Thermodynamics of Solids* (Nova York: Wiley, 1972). Para um exemplo de ChE, veja, T. J. Anderson, "Examples of Chemical Engineering Principles Applied to the Growth of Semiconductors", em S. L. Sandler e B. A. Finlayson (eds.), *Chemical Engineering Education in a Changing Environment* (Nova York: United Engineering Trustees, 1988), p. 311.

Primeiramente, apresentamos uma nomenclatura para identificar os diferentes tipos de defeitos pontuais em um cristal. Escreveremos agora equações químicas balanceadas para processos que ocorrem no sólido. Os princípios da termodinâmica que foram estudados até aqui podem ser aplicados para entendermos que tipos de defeitos estão presentes no equilíbrio e para quantificar as suas concentrações. Ao escrever essas equações balanceadas, temos que obedecer aos seguintes princípios físicos:

1. A equação tem que estar balanceada em termos dos sítios da rede.
2. Em um composto, a razão entre os sítios tem que permanecer constante; por exemplo, no cristal AB, não podemos criar um sítio adicional de A sem criarmos também um sítio adicional de B; em AB_2, temos que criar dois sítios de B para cada sítio de A; e assim por diante.
3. Tratamos com cristais neutros. Assim, ao tratarmos de espécies carregadas, temos que conservar a carga; a criação de uma espécie positivamente carregada tem que ser acompanhada pela produção de uma carga negativa. Esta condição é chamada de **eletroneutralidade**.

Usamos os seguintes símbolos para representar os defeitos pontuais: um *i* para um interstício e um *V* para uma vacância. Por exemplo, um zinco auto-intersticial pode ter a seguinte representação:



(9.91)

A Equação (9.91) descreve três informações. O centro representa a espécie de interesse (zinco). O subscrito nos diz em que sítio do cristal a espécie se localiza (interstício), enquanto o sobrescrito informa a carga efetiva (+1). A carga efetiva corresponde àquela do sítio na rede perfeita. Por exemplo, considere um cristal de NaCl. O sódio normalmente cede um elétron de valência para o cloro para formar uma ligação iônica na rede. Entretanto, se um átomo de cálcio estiver presente como uma impureza substitucional em um sítio do sódio, ele pode perder ambos os seus elétrons de valência. Sua carga efetiva, relativa ao sódio que normalmente estaria lá, é igual a +1. A nomenclatura para tal impureza seria escrita como Ca_{Na}^{+}.[9]

Vamos praticar um pouco. O que representam os símbolos a seguir?

$$Al_{Zn}^{+} \qquad V_{Zn} \qquad V_{As} \qquad V_{As}^{+}$$

Al_{Zn}^{+} representa uma impureza substitucional de alumínio em um sítio de zinco com uma carga efetiva de +1. Os próximos três termos representam zinco neutro, vacâncias de arsênio e uma vacância de arsênio com uma carga efetiva de +1, respectivamente.

Adotando essa nomenclatura, podemos descrever processos que envolvam defeitos na rede cristalina. Por exemplo, um átomo de zinco que sai do seu sítio na rede para um interstício pode ser descrito pela seguinte reação:[10]

$$Zn_{Zn} \rightleftarrows Zn_i + V_{Zn} \tag{9.92}$$

A extensão da reação para esse processo é determinada por um balanço entre a entalpia e a entropia. A rede perfeita é energeticamente favorável. Para formar um par vacância–interstício por meio da Equação (9.92), é preciso superar a energia de ligação de um átomo de zinco em seu sítio de rede. Porém, quando o cristal existe em uma rede perfeitamente ordenada, todo átomo tem um lugar designado para ocupar; o átomo pode ter somente uma configura-

[9]A nomenclatura extensamente usada, proposta por Kroeger e Vink, usa ' para cada unidade de carga efetiva negativa e · para carga efetiva positiva. Esses autores adotam uma nomenclatura separada para distinguir entre carga efetiva e carga real. Neste livro, qualquer carga associada a equilíbrio de defeitos será implicitamente a carga efetiva.

[10]Existem, também, versões desse processo envolvendo carga. Por exemplo, o zinco intersticial pode sair com uma carga +1, deixando para trás uma vacância com uma carga -1.

ção. Portanto, sua entropia é pequena. A formação de um par vacância–interstício aumenta muito o número de configurações no sistema. Qualquer um dos cerca de 10^{23} sítios de rede pode estar desocupado; não podemos dizer exatamente qual. Assim também, há muitas configurações para o átomo de zinco intersticial. Portanto, a entropia aumenta devido ao aparecimento desses defeitos.[11] O balanço entre esses dois efeitos pode ser quantificado pela energia de Gibbs. Em condição de equilíbrio, um cristal exibe uma concentração de defeitos, prescrita termodinamicamente, que minimiza a energia de Gibbs do sistema. Quando aumentamos a temperatura, o efeito da entropia torna-se mais importante do que a entalpia, e a concentração de defeitos aumenta.

Podemos quantificar a concentração de defeitos por meio da formulação da constante de equilíbrio. A constante de equilíbrio da Equação (9.92) é

$$K = \frac{\left(\frac{\hat{f}_{\mathrm{Zn}_i}}{f^o_{\mathrm{Zn}_i}}\right)\left(\frac{\hat{f}_{\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}}}{f^o_{\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}}}\right)}{\left(\frac{\hat{f}_{\mathrm{Zn}}}{f^o_{\mathrm{Zn}}}\right)} \tag{9.93}$$

Como os defeitos estão muito diluídos e não são definidos no limite de Lewis/Randall, escolhemos o estado de referência da lei de Henry para eles, isto é, $f^o_{\mathrm{Zn}} = \mathcal{H}_{\mathrm{Zn}}$ and $f^o_{\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}} = \mathcal{H}_{\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}}$. Este estado corresponde à substância pura hipotética caracterizada por todas as interações *a-b*; suas propriedades são dadas pelas propriedades em diluição infinita. Assim, usamos a energia de Gibbs parcial molar em diluição infinita para esses termos na energia de Gibbs de reação. Aplicando a lei de Henry para os defeitos, a Equação 9.93 torna-se

$$K = \frac{\left(\gamma^{\mathrm{Henry}}_{\mathrm{Zn}_i} x_{\mathrm{Zn}_i}\right)\left(\gamma^{\mathrm{Henry}}_{\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}} x_{\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}}\right)}{\left(\frac{\hat{f}_{\mathrm{Zn}}}{f_{\mathrm{Zn}}}\right)} \tag{9.94}$$

Se as concentrações de defeitos estão diluídas, os coeficientes de atividade da lei do Henry tendem para 1. Além disso, o cristal hospedeiro tem uma fugacidade quase igual à fugacidade da substância pura, de modo que o denominador tende para 1. A Equação (9.94) pode então ser simplificada para

$$K = x_{\mathrm{Zn}_i} x_{\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}} \tag{9.95}$$

Em compostos que se desviam significativamente das suas proporções estequiométricas, são observadas altas concentrações de defeitos e os coeficientes de atividade da Equação (9.94) têm que ser incluídos. Como a densidade de número atômico do cristal é bem definida, a Equação (9.95) é escrita freqüentemente em termos da concentração de defeitos:

$$K_c = [\mathrm{Zn}_i][\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}] \tag{9.96}$$

onde $[\mathrm{Zn}_i]$ e $[\mathrm{V}_{\mathrm{Zn}}]$ são as densidades do número de zinco intersticial e da vacância de zinco em unidades de $[\#/\mathrm{m}^3]$ e K_c é a constante de equilíbrio para unidades de concentração dada por:

$$K_c = KN^2 \tag{9.97}$$

onde N é a densidade do número de cristais hospedeiros.

Existem muitos outros processos de indução de defeitos que podem ser considerados. É possível ter um sistema que forma uma vacância a partir da difusão de um átomo de zinco para a superfície, seguido pela evaporação para o vapor. Esse processo é descrito pela reação

$$\mathrm{Zn}_{\mathrm{Zn}} \rightleftarrows \mathrm{Zn}(g) + V_{\mathrm{Zn}} \tag{9.98}$$

[11]Como os sítios em um cristal estão bem definidos, podemos usar a mecânica estatística para obter uma expressão quantitativa para o aumento de entropia; esta se mostra análoga à entropia de mistura dada pelo Exemplo 6.8.

Supondo comportamento de gás ideal, podemos escrever a constante de equilíbrio correspondente à Equação (9.98) como

$$K_c = p_{Zn}[V_{Zn}] \tag{9.99}$$

Novamente, admitiu-se que a atividade do zinco no cristal é 1.

Defeitos Eletrônicos

Além dos defeitos pontuais atômicos, materiais **semicondutores** podem ter também defeitos pontuais eletrônicos. Esses defeitos fornecem portadores móveis de carga que se deslocam na rede cristalina. Eles fornecem a base para muitas aplicações úteis. Na verdade, toda a indústria microeletrônica está baseada na capacidade de controlar os defeitos eletrônicos nesses materiais. Considere, por exemplo, o silício, o semicondutor mais utilizado. A Figura 9.7 mostra duas representações de uma rede de silício pura em que se utilizam estruturas de Lewis. Cada átomo de silício tem quatro elétrons de valência e está, portanto, ligado tetraedricamente a quatro átomos de Si vizinhos. A repetição desta estrutura forma a rede do silício; sua estrutura cristalina é idêntica à do diamante. O diagrama no meio mostra uma rede de Si perfeita no zero absoluto. Neste caso, todos os elétrons estão covalentemente ligados entre um determinado par de átomos de silício. A 0 K, o silício não tem portador móvel de carga; ele é um isolante. O diagrama à direita mostra o silício puro a 300 K. A temperaturas finitas, os átomos no sólido vibram. A energia de vibração varia de acordo com a distribuição de Boltzmann. Um número pequeno de pares atômicos vibra com energia suficiente para que os elétrons, ao vibrarem, escapem das suas ligações covalentes e estejam livres para se mover pela rede cristalina. Esse processo cria elétrons livres que são portadores móveis de carga negativa. Um elétron livre é mostrado no diagrama do Si puro a 300 K. Além disso, conforme mostra a figura, o elétron livre negativamente carregado deixa atrás de si um **buraco** positivamente carregado. Isto implica que os buracos também são móveis. Um elétron de valência vizinho pode tunelar e trocar de lugar com um buraco. Através desse mecanismo, o buraco se moveu de uma ligação para a seguinte. Agora, nesta nova posição, outro elétron vizinho pode tunelar, fazendo o buraco se mover novamente. Esse processo pode ser repetido várias vezes, provocando a mobilidade de buracos pela rede. É claro que, quando um elétron livre vai para dentro de um buraco, ele pode preenchê-lo; esse processo é chamado de recombinação. O silício puro, que forma um número idêntico de buracos e de elétrons, é chamado de semicondutor **intrínseco**.

Podemos, mais uma vez, usar reações químicas para descrever processos associados a defeitos eletrônicos. Por exemplo, a criação de um par elétron–buraco no silício puro é escrita como:

$$0 \rightleftarrows h^+ + e^- \tag{9.100}$$

onde o símbolo "e" é utilizado para um elétron livre e "*h*" para um buraco. O zero à esquerda da Reação (9.100) simboliza o cristal quando ele existe em seu estado ideal, perfeitamente ordenado. Usando um desenvolvimento semelhante àquele descrito na última

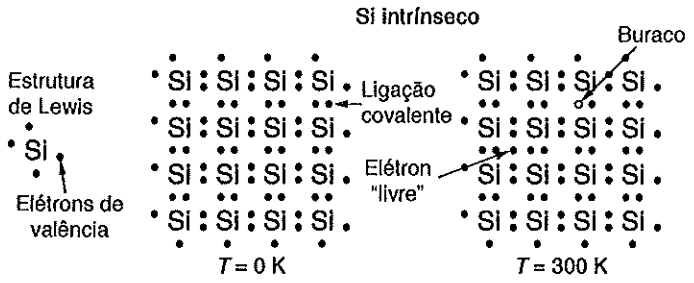


Figura 9.7 Estrutura de Lewis do Si puro, a 0 K e 300 K. A 0 K, o Si é um isolante. São criados elétrons móveis e buracos a 300 K. Estes defeitos pontuais eletrônicos na rede do Si fazem do material um semicondutor.

seção, é possível mostrarmos que a constante de equilíbrio para a Reação (9.100) pode ser escrita como:

$$K_c = pn = N^2 \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{rxn}}{RT}\right) \tag{9.101}$$

A concentração de buracos é dada por "p", e a de elétrons é dada por "n", como se faz convencionalmente na física de semicondutores, ou seja, $p = [b^+]$ e $n = [e^-]$. A conservação de carga requer:

$$p = n = n_i \tag{9.102}$$

onde n_i representa a concentração de portadores intrínsecos. Assim, a Equação (9.101) torna-se:

$$K_c = n_i^2 \tag{9.103}$$

A Equação (9.101) fornece a concentração de portadores intrínsecos no Si puro como

$$n_i = N \exp\left(-\frac{\Delta g^o_{rxn}}{2RT}\right) \tag{9.104}$$

A Equação (9.104) indica que, para um determinado material semicondutor, a concentração de equilíbrio dos portadores de um semicondutor intrínseco depende somente da temperatura. Valores de n_i para quatro semicondutores — Si, Ge, GaAs e InP — a quatro temperaturas são apresentados na Tabela 9.2. A faixa de valores engloba mais de 13 ordens de grandeza, de 5300 (GaAs a 250 K) a $1{,}9 \times 10^{16}$ (Ge a 500 K). Para se ter uma idéia dessas concentrações, a densidade do número de Si é da ordem de 5×10^{22} [#/m^3]. Assim, até mesmo o maior valor na Tabela 9.2 representa uma concentração total de portadores menor do que uma parte por milhão. Qualquer que seja o material, quando T aumenta, a entropia se torna mais importante, deslocando a Reação (9.100) para a direita. Portanto, a concentração de defeitos aumenta. Quando descemos na tabela periódica, há menos energia para manter os elétrons de valência e também se observa uma concentração maior de portadores. A partir dos dados da Tabela 9.2, podemos determinar Δg^o_{rxn} para o Si, o Ge, o GaAs e o InP?

A capacidade dos semicondutores de criar dispositivos elétricos reside em nossa habilidade de controlar o número de portadores móveis de carga positiva e negativa por um processo chamado **dopagem**. Dopamos um semicondutor introduzindo uma impureza substitucional específica em sua rede cristalina. Esse defeito atômico afeta, então, as concentrações de elétrons e de buracos. Considere, por exemplo, a introdução de um átomo de fósforo na rede do silício, como mostra a Figura 9.8. O dopante P tem cinco elétrons de valência, dos quais somente quatro podem se ligar a átomos de silício vizinhos. O elétron extra está livre para se deslocar pela rede e torna-se um portador móvel de carga. Assim, para todo P que introduzimos em um sítio da rede do Si, introduzimos um portador móvel de carga negativa. Uma vez que o elétron saia, P tem uma superabundância de prótons e está carregado positivamente.

TABELA 9.2 Concentração de Portadores Intrínsecos, n_i [#/m^3], em Determinados Semicondutores

	T [K]			
Substâncias	250	300	400	500
Si	$5{,}0 \times 10^7$	$1{,}0 \times 10^{10}$	$3{,}5 \times 10^{12}$	$1{,}7 \times 10^{14}$
Ge	$7{,}9 \times 10^{11}$	$2{,}08 \times 10^{13}$	$1{,}4 \times 10^{15}$	$1{,}9 \times 10^{16}$
GaAs	$5{,}3 \times 10^3$	$2{,}8 \times 10^6$	$8{,}1 \times 10^9$	$1{,}1 \times 10^{12}$
InP		$1{,}6 \times 10^7$		

Fonte: De http://jas2.eng.buffalo.edu.

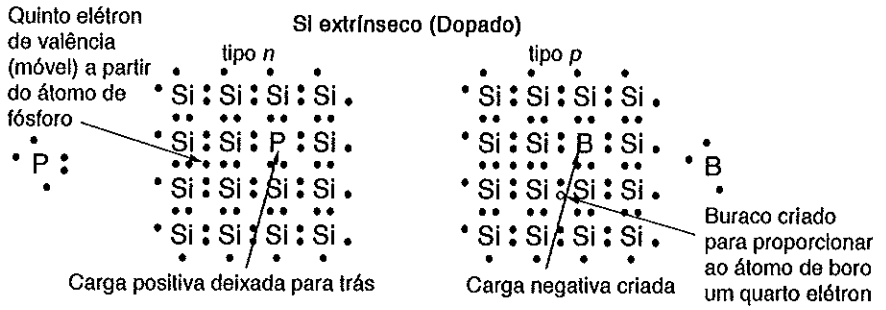


Figura 9.8 Estrutura de Lewis do Si dopado. O fósforo como impureza substitucional forma Si-*n*, enquanto o boro forma Si-*p*.

Novamente, podemos descrever esse processo por um conjunto de equações químicas. Primeiro, considere a criação de uma vacância no silício de maneira semelhante à Equação (9.92):

$$Si_{Si} \rightleftarrows Si_i + V_{Si} \tag{9.105}$$

O átomo de fósforo pode, então, ser incorporado à rede como se segue:

$$P(g) + V_{Si} \rightleftarrows P_{Si}^{+} + e^{-} \tag{9.106}$$

A criação de pares elétron–buraco ainda ocorre através da Reação (9.100), e assim

$$0 \rightleftarrows b^{+} + e^{-} \tag{9.107}$$

Adicionalmente, as cargas no cristal têm que estar balanceadas. A condição de eletroneutralidade pode ser escrita fazendo-se o número total de espécies negativas igual ao número total de espécies positivas:

$$n = [P_{Si}{}^{+}] + p \tag{9.108}$$

Dois casos limites podem ser observados na Equação (9.108). No limite de altas concentrações de dopante, $[P_{Si}^{+}] >> p$, o número de elétrons é aproximadamente igual ao número de dopantes:

$$n \approx [P_{Si}^{+}] \tag{9.109}$$

Assim, podemos controlar diretamente a densidade do número de elétrons livres através do ajuste da concentração de dopante. Além disso, a relação de equilíbrio das Equações (9.101) e (9.103) ainda é válida:

$$p = \frac{K_c}{n} = \frac{n_i^2}{[P_{Si}{}^{+}]} \tag{9.110}$$

Para um determinado semicondutor à temperatura T, a Equação (9.110) mostra que, quando o número de elétrons livres aumenta, o número de buracos diminui proporcionalmente, de modo que seu produto permanece o mesmo. Assim, a quantidade do dopante de fósforo que é introduzido controla a quantidade dos elétrons e dos buracos no semicondutor. Chamamos os portadores de maior concentração **portadores majoritários**, enquanto aqueles em menor concentração são os **portadores minoritários**. Como os elétrons são os portadores majoritários quando doparmos o silício com fósforo, chamamos esse material de um semicondutor do **tipo *n***. Quando as densidades do número de portadores majoritários e minoritários são controladas pela quantidade de dopante, dizemos que temos um semicondutor **extrínseco**. No limite de baixas concentrações de dopante, $[P_{Si}^{+}] << p$, não há efeito da impureza substitucional dos defeitos eletrônicos no semicondutor, e este se comporta tal como um semicondutor intrínseco.

Vimos há pouco que a adição de um dopante com mais de um elétron de valência do que o átomo que ele substitui na rede conduz a elétrons livres adicionais. De modo semelhante, a adição de um dopante com menos elétrons de valência conduz à criação de buracos. Este caso é mostrado no lado direito da Figura 9.8. Neste caso, o boro foi incorporado do seguinte modo:

$$B(g) + V_{Si} \rightleftarrows B_{Si}^{-} + b^{+} \tag{9.111}$$

Semelhantemente, a eletroneutralidade requer que:

$$p = [B_{Si}^{-}] + n \tag{9.112}$$

e no limite $[B_{Si}^{-}] >> n$, obtemos

$$p \approx [B_{Si}^{-}] \tag{9.113}$$

Um material desse tipo é chamado semicondutor do **tipo *p***, uma vez que os buracos são agora os portadores de carga majoritários. Os elétrons são os portadores minoritários e podem ser descritos por

$$n = \frac{K_3}{p} = \frac{n_i^2}{[B_{Si}^{-}]} \tag{9.114}$$

Pela escolha adequada do dopante, podemos fazer materiais semicondutores com maioria de portadores de carga positiva ou negativa e, controlando a quantidade de dopante, podemos atingir concentrações específicas de portadores. Essas possibilidades formam a base para a fabricação de dispositivos que utilizam esses materiais.

Efeito da Pressão Parcial do Gás nas Concentrações de Defeitos

Podemos usar expressões de equilíbrio de defeitos e relações de equilíbrio para entender a relação entre as propriedades dos sólidos e dos gases nos ambientes em que eles são processados. Nesta seção, empregamos dois exemplos de equilíbrio gás–defeito envolvendo compostos semicondutores, AB. Podemos considerar os defeitos na sub-rede de A ou na sub-rede de B. Entretanto, a razão entre os sítios de A e de B permanece constante, tal como definida pela estequiometria.

Existem dois tipos comuns de pares de defeitos atômicos presentes em compostos. Um par de defeito vacância–interstício é chamado defeito de **Frenkel**. Se ele é formado na sub-rede de B, pode ser escrito como:

$$B_B \rightleftarrows B_i + V_B \tag{9.115}$$

Os defeitos de Frenkel podem ocorrer também na sub–rede de A. Como alternativa, um defeito de **Schottky** resulta da formação de um par de defeitos atômicos vacância–vacância, como se segue:

$$0 \rightleftarrows V_A + V_B \tag{9.116}$$

▶ EXEMPLO 9.21
Mecanismo de Crescimento de ZnO por Oxidação de Zn[12]

O ZnO é um semicondutor II-VI que forma uma estrutura cristalina hexagonal com interpenetração das sub-redes de Zn e de O. Considere o crescimento de ZnO por oxidação do Zn. A 390°C, um filme de ZnO formado a partir de zinco, que contém 1% de Al, cresce duas ordens de grandeza mais lentamente do que quando se utiliza Zn puro. Por outro lado, com 0,4% de Li no zinco, a velocidade de crescimento aumenta duas ordens de grandeza. Desenvolva um modelo para descrever os equilíbrios de defeitos no ZnO e, com base nos dados anteriores, proponha um mecanismo de crescimento.

SOLUÇÃO Filmes de ZnO são formados colocando-se zinco metálico em um forno sob atmosfera de oxigênio. A reação global é dada por

$$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow ZnO(s)$$

Depois que algum ZnO cresceu, os dois reagentes estão fisicamente separados um do outro pelo produto sólido, como mostra esquematicamente a Figura E9.21. É claro que, de alguma maneira, uma espécie contendo O ou uma espécie contendo Zn (ou ambas) tem que se difundir pelo filme de ZnO para que a reação prossiga. Desejamos saber o mecanismo de crescimento. Veremos como os equilíbrios de defeitos podem nos ajudar a entender de que maneira o zinco sólido é oxidado na presença de

[12]Adaptado dos dados apresentados em R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* (Nova York: Wiley, 1972).

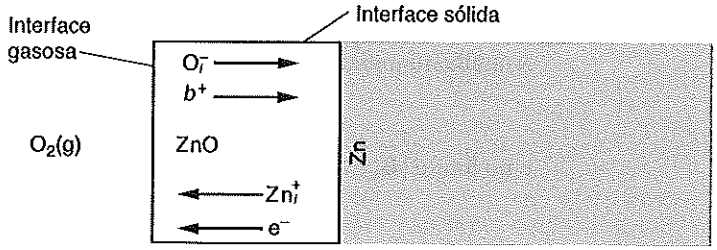


Figura E9.21 Crescimento de filmes de ZnO por oxidação de Zn.

oxigênio gasoso. Na análise que se segue, admitiremos interstícios de zinco e de oxigênio com ionização simples. Entretanto, a presença de interstícios duplamente ionizados ou de interstícios neutros não afeta o argumento.

Começamos escrevendo as equações balanceadas e as constantes de equilíbrio correspondentes que descrevem os interstícios de oxigênio e de zinco no filme de ZnO. Admite-se que o oxigênio se adsorva dissociando-se sobre a superfície e seja incorporado em um interstício, como se segue:

$$O_2(g) \rightleftarrows 2O_i \qquad K_1 = \frac{[O_i]^2}{p_{O_2}} \tag{E9.21A}$$

O oxigênio intersticial pode ser ionizado apoderando-se de um elétron de uma ligação vizinha, deixando um buraco para trás:

$$O_i \rightleftarrows O_i^- + b^+ \qquad K_2 = \frac{[O_i^-]p}{[O_i]} \tag{E9.21B}$$

Na interface sólida, o zinco entra no interstício:

$$Zn(s) \rightleftarrows Zn_i^+ + e^- \qquad K_3 = [Zn_i^+]n \tag{E9.21C}$$

Temos novamente o balanço entre a produção e o consumo de portadores de carga elétrica no semicondutor:

$$0 \rightleftarrows e^- + b^+ \qquad K_4 = pn \tag{E9.21D}$$

O Al e o Li atuam como dopantes na rede do ZnO. Os dopantes se incorporam nos sítios do zinco. Como o Al tem um elétron de valência extra, ele forma um ZnO tipo n, como se representa a seguir:

$$Al + V_{Zn} \rightleftarrows Al_{Zn}^+ + e^- \qquad K_5 = \frac{[Al_{Zn}^+]n}{[Al][V_{Zn}]} \tag{E9.21E}$$

Por outro lado, o Li só forma ZnO tipo p, pois tem apenas um elétron de valência.

$$Li + V_{Zn} \rightleftarrows Li_{Zn}^- + b^+ \qquad K_6 = \frac{[Li_{Zn}^-]p}{[Li][V_{Zn}]} \tag{E9.21F}$$

De acordo com o enunciado do problema, observamos que a presença do Al *diminui* a velocidade do crescimento de filmes de ZnO. A Equação (E9.21E) mostra que a presença de Al aumenta a concentração de elétrons; logo, a concentração de buracos tem que diminuir proporcionalmente [Equação (E9.21D)]. Podemos combinar as Equações (E9.21B) e (E9.21A) para obter:

$$[O_i^-] = \frac{\sqrt{K_1 p_{O_2}} K_2}{p} \tag{E9.21G}$$

Assim, para temperatura e pressão de oxigênio constantes, uma diminuição na concentração de buracos se traduz em aumento da $[O_i^-]$. Deduzimos que a velocidade de crescimento *diminui* quando a concentração de oxigênio intersticial *aumenta*. De modo semelhante, a Reação (E9.21C) mostra que a concentração intersticial de zinco diminui quando a concentração de elétrons aumenta. Assim, a velocidade de crescimento *diminui* quando a concentração intersticial de zinco *diminui*.

Por outro lado, a presença de Li *aumenta* a velocidade de crescimento. A Equação (E9.21F) mostra que a presença de Li aumenta a concentração de buracos, diminuindo a concentração de elétrons. A partir da Equação (E9.21C), concluímos que a $[Zn_i^+]$ aumenta. Deduzimos que a velocidade de crescimento *aumenta* quando a concentração intersticial de zinco *aumenta*. Adicionalmente, a Equação (E9.21G) mostra que a concentração intersticial de oxigênio *diminui*. Como a velocidade de cresci-

mento é proporcional à concentração de defeitos do zinco, e se comporta de maneira oposta à concentração intersticial de oxigênio, concluímos que o transporte de Zn através do filme de ZnO é o mecanismo pelo qual a reação de oxidação progride. ◀

▶ EXEMPLO 9.22
Construção de um Diagrama de Brouwer

Considere um composto semicondutor AB. A substância B é volátil e existe como um dímero, B_2, na fase vapor. Descreva como a concentração de defeitos varia em uma faixa extensa da pressão parcial de B_2. Para fins dessa análise, considere somente defeitos atômicos de B e admita que eles são neutros ou com ionização simples.

SOLUÇÃO É útil poder olhar para as concentrações de defeitos em uma faixa ampla de comportamentos. Neste exemplo, desenvolvemos esta possibilidade: o diagrama de Brouwer. Consideramos o composto semicondutor AB. O ânion B (por exemplo, O, S, P, As) pode formar um defeito de Frankel como se segue:

$$B_B \rightleftarrows B_i + V_B \qquad K_1 = [B_i][V_B] \tag{E9.22A}$$

O sítio desocupado da rede pode ser ionizado pela seguinte reação:

$$V_B \rightleftarrows V_B^+ + e^- \qquad K_2 = \frac{[V_B^+]n}{[V_B]} \tag{E9.22B}$$

De modo semelhante, um interstício pode ser carregado pela incorporação de um elétron. Nesse processo, é criado um buraco:

$$B_i \rightleftarrows B_i^- + b^+ \qquad K_3 = \frac{[B_i^-]p}{[B_i]} \tag{E9.22C}$$

A incorporação de B a partir da fase gasosa pode ser escrita como:

$$B_2(g) \rightleftarrows 2B_i \qquad K_4 = \frac{[B_i]^2}{p_{B_2}} \tag{E9.22D}$$

Como sempre, os elétrons podem ser libertados das suas ligações químicas:

$$0 \rightleftarrows e^- + b^+ \qquad K_5 = pn \tag{E9.22E}$$

Inserindo a Equação (E9.22C) na Equação (E9.22D) e rearranjando, temos:

$$[B_i^-] = \frac{K_3\sqrt{K_4 p_{B_2}}}{p} \tag{E9.22F}$$

As Equações (E9.22A), (E9.22B) e (E9.22D) fornecem:

$$[V_B^+] = \frac{K_1 K_2}{n\sqrt{K_4 p_{B_2}}} \tag{E9.22G}$$

e a Equação (E9.22E) fornece

$$p = \frac{K_5}{n} \tag{E9.22H}$$

A eletroneutralidade conduz a

$$n + [B_i^-] = [V_B^+] + p \tag{E9.22I}$$

Como mostram as Equações (E9.22F) e (E9.22G), os defeitos atômicos, $[B_i^-]$ e $[V_B^+]$, dependem da pressão parcial de B_2 no sistema. Consideramos três regiões:

Na *região 1*, temos baixa p_{B_2}. A análise da Equação (E9.22G) mostra que a concentração de vacâncias de B é grande, enquanto a Equação (E9.22F) nos diz que a concentração intersticial é pequena. Poderíamos deduzir os resultados, também, a partir de argumentos físicos. Assim, para a região 1, consideramos $[V_B^+] >> p$ e $n >> [B_i^-]$, e a Equação (E9.22I) se reduz a $n \cong [V_B^+]$. Com esse limite, as concentrações dos defeitos podem ser determinadas por meio das Equações (E9.22F) a (E9.22H). Os resultados para os defeitos carregados são mostrados na coluna assinalada como "p_{B_2} baixa" na Tabela E9.22. Desses resultados é possível, também, obter os defeitos atômicos neutros.

Na *região 3*, temos p_{B_2} alta. A inspeção da Equação (E9.22F) mostra que a concentração intersticial de B é grande, enquanto a Equação (E9.22G) nos diz que a concentração de vacâncias é pequena. Assim, para a região 3, consideramos $[B_i^-] >> n$ e $p >> [V_B^+]$, e a Equação (E9.22I) se reduz a $n \cong [V_B^+]$. A Equação (E9.22I) se reduz a $p \cong [B_i^-]$. Com este limite, as concentrações dos defeitos podem ser ob-

TABELA E9.22 Concentrações de Defeitos para Três Regiões de p_{B_2}

Região 1: p_{B_2} baixa	Região 2: p_{B_2} intermediária	Região 3: p_{B_2} alta
$n \cong [V_B^+]$	$n \cong p$	$p \cong [B_i^-]$
$[V_B^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2}{K_4^{1/4}}} p_{B_2}^{-1/4}$	$[V_B^+] = \frac{K_1K_2}{\sqrt{K_4K_5}} p_{B_2}^{-1/2}$	$[V_B^+] = \frac{K_1K_2\sqrt{K_3}}{K_5K_4^{1/4}} p_{B_2}^{-1/4}$
$[B_i^-] = \frac{\sqrt{K_1K_2}K_3K_4^{1/4}}{K_5} p_{B_2}^{1/4}$	$[B_i^-] = K_3\sqrt{\frac{K_4}{K_5}} p_{B_2}^{1/2}$	$[B_i^-] = \sqrt{K_3}K_4^{1/4} p_{B_2}^{1/4}$
$p = \frac{K_5K_4^{1/4}}{\sqrt{K_1K_2}} p_{B_2}^{1/4}$	$p = \sqrt{K_5}$	$n = \frac{K_5}{\sqrt{K_3}K_4^{1/4}} p_{B_2}^{-1/4}$

tidas das Equações (E9.22F) até (E9.22H). Os resultados são mostrados na coluna assinalada "p_{B_2} alta" na Tabela E9.22.

Na *região 2*, temos uma p_{B_2} intermediária. Admitimos que a concentração de defeitos eletrônicos é maior que a concentração de defeitos atômicos (embora em alguns sistemas possamos encontrar o oposto; veja o Problema 9.41). Assim, temos $n > [B_i^-]$ e $p > [V_B^+]$, e a Equação (E9.22I) se reduz a $n \cong p$. Novamente, as soluções são mostradas na Tabela E9.22.

Cada um dos tipos de defeitos carregados representados na Tabela E9.22 tem uma dependência bem definida com a pressão parcial de B_2. Um modo conveniente de ver o comportamento das concentrações de defeitos em um intervalo de várias ordens de grandeza é através de um gráfico log-log das concentrações de defeitos *contra* a pressão parcial. A Figura E9.22 mostra um diagrama de Brouwer para as relações representadas na Tabela E9.22 para defeitos de Frankel de ânions. As três regiões analisadas anteriormente são mostradas. O comportamento limite de cada região é apresentado; na verdade, podem existir transições suaves entre as regiões. Os coeficientes angulares das retas nesse gráfico log-log são dados pela potência da pressão parcial. Por exemplo, os coeficientes angulares para $[V_B^+]$, $[B_i^-]$ e p na região 1 são $-1/4$, $1/4$ e $1/4$, respectivamente. A natureza do semicondutor varia quando aumentamos a pressão parcial de B_2. O semicondutor AB passa do tipo n (região 1) para intrínseco (região 2), para tipo p (região 3). Assim, podemos controlar a dopagem por meio da pressão parcial de B_2. ◀

▶ 9.9 RESUMO

Neste capítulo, aprendemos a calcular a composição de equilíbrio para um sistema que sofra uma única reação química ou um conjunto de reações a uma T, P e composição inicial especificadas. Nossa

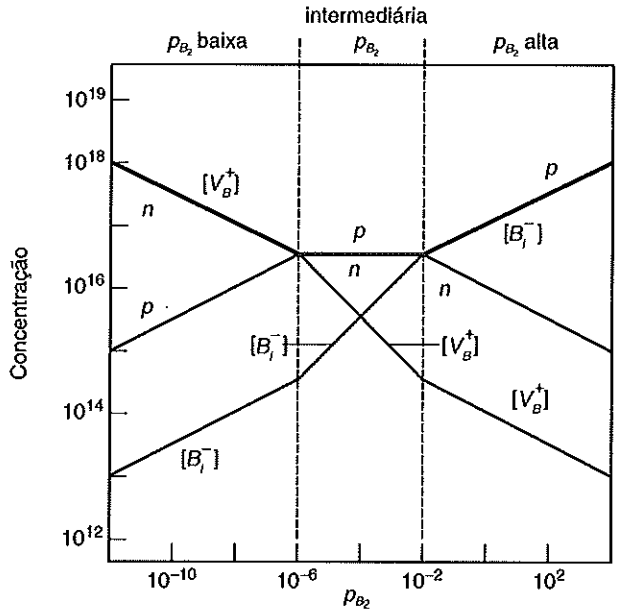


Figura E9.22 Diagrama de Brouwer para o Exemplo 9.22.

análise foi baseada no princípio de que, quando um sistema alcança o estado de equilíbrio, sua energia de Gibbs é um mínimo. Para uma determinada estequiometria de uma reação química, a minimização da energia de Gibbs conduz à seguinte expressão para a **constante de equilíbrio, *K***:

$$K \equiv \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right)^{\nu_i} \tag{9.35}$$

O valor da constante de equilíbrio pode ser determinado a partir exclusivamente de dados termoquímicos. Adicionalmente, o produto das fugacidades no lado direito da Equação (9.35) pode ser relacionado a uma única variável desconhecida, a **extensão da reação**, ξ. Assim, a Equação (9.35) pode ser resolvida para ξ; a obtenção da composição das substâncias no sistema em equilíbrio é, então, direta. A **termodinâmica** fornece a possível extensão da reação para a qual uma dada reação progredirá; entretanto, a **cinética** de reação também exerce um papel importante. Mesmo quando uma reação é termodinamicamente favorecida, se sua velocidade for muito lenta, ela não progredirá consideravelmente. A análise que aprendemos neste capítulo nada nos diz sobre a cinética de reação.

A primeira etapa na análise de equilíbrio de uma reação química é definir a estequiometria da reação e identificar os **coeficientes estequiométricos**, ν_i, de todas as substâncias no sistema. Os coeficientes estequiométricos, para uma determinada reação, indicam a proporção em que uma determinada substância é produzida, ou reage. Os coeficientes estequiométricos são positivos para os produtos, negativos para os reagentes e zero para as substâncias inertes. Com uma estequiometria de reação conhecida, a constante de equilíbrio é, então, determinada. A constante de equilíbrio está relacionada com a energia de Gibbs de reação e pode ser calculada a partir das energias de Gibbs de formação disponíveis. Para uma determinada estequiometria de reação, a constante de equilíbrio só depende da temperatura, ou seja, $K = f$ (somente de T). Se conhecermos a constante de equilíbrio a uma temperatura (por exemplo, 298 K), poderemos encontrá-la a outra temperatura aplicando a rede termodinâmica para determinar a variação da constante de equilíbrio com a temperatura. Para um intervalo limitado de temperatura, pode-se usar uma solução aproximada que admite que a entalpia de reação é constante [Equação (9.46)]. Uma expressão mais geral, a Equação (9.52), leva em conta a dependência da entalpia de reação em função da temperatura.

Podemos, então, calcular a composição de equilíbrio a partir do produto das fugacidades descrito na Equação (9.35). Primeiro, as frações molares de todas as substâncias são escritas em termos de uma única variável, a extensão da reação. A extensão da reação é uma medida de quanto a reação progrediu. Ela pode ser relacionada com as composições relativas dos reagentes e produtos, de acordo com a estequiometria de reação. Por exemplo, dada uma composição inicial, a fração molar da substância i na fase gasosa é dada por:

$$y_i = \frac{n_i}{n^v} = \frac{n_i^o + \nu_i \xi}{n^o + \nu \xi} \tag{9.25}$$

Pode-se escrever a razão entre as fugacidades para cada componente no lado direito da Equação (9.35) aplicando-se os conceitos desenvolvidos no Capítulo 7. Para a fase gasosa, escolhemos um estado de referência com uma pressão suficientemente baixa para que o gás se comporte como um gás ideal e uma fugacidade $f_i^o = 1$ bar. Se *apenas* **substâncias em fase gasosa** estiverem presentes e usarmos a aproximação da fugacidade de Lewis, a Equação (9.35) torna-se

$$K = \prod (y_i)^{\nu_i} \prod (\varphi_i)^{\nu_i} P^{\nu} \tag{9.55}$$

Para um *gás ideal*, a Equação (9.55) pode ser ainda mais simplificada, de modo que

$$K = \prod (y_i)^{\nu_i} P^{\nu} \qquad \text{(gás ideal)} \tag{9.56}$$

De modo semelhante, as frações molares em fase líquida (e em fase sólida) podem ser escritas em termos da extensão da reação. Para casos em que a dependência da fugacidade da substância pura em relação à pressão não é importante, as reações que envolvam *somente* **substâncias em fase líquida** se reduzem a

$$K = \prod (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \tag{9.58}$$

No caso de uma solução ideal, temos

$$K = \prod (x_i)^{\nu_i} \qquad \text{(solução ideal)} \tag{9.59}$$

Para **reações heterogêneas**, nas quais está presente mais de uma fase, simplesmente tratamos as fugacidades no vapor como fizemos para a Equação (9.55) ou (9.56) e no líquido como fizemos para a Equação (9.58) ou (9.59). Se um sólido puro estiver presente, usamos uma atividade igual a 1; caso contrário, usamos uma formulação análoga à dos líquidos. Ao resolver problemas para sistemas hete-

rogêneos, devemos nos lembrar de usar somente o número total de moles em uma determinada fase quando substituirmos as frações molares nos termos com a extensão da reação.

Sistemas eletroquímicos fazem uso de um trabalho diferente do trabalho *Pu*, através da aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos. Por um lado, podem ser usadas reações que progridem espontaneamente para gerar trabalho elétrico útil, tal como em baterias e células combustíveis. Por outro lado, a entrada de uma quantidade suficiente de trabalho elétrico pode produzir reações que não aconteceriam espontaneamente, tal como na eletrodeposição ou na eletrólise. Processos eletroquímicos ocorrem dentro de uma célula eletroquímica que contém dois eletrodos em uma solução eletrolítica. A meia-reação de oxidação ocorre no anodo, enquanto a meia-reação de redução correspondente ocorre no catodo. Elétrons gerados a partir da reação de oxidação são fornecidos no catodo através de um circuito externo. A equação de Nernst, Equação (9.72), permite relacionarmos a composição de equilíbrio ao potencial aplicado. Dados termoquímicos para meias-reações eletroquímicas são publicados geralmente como o potencial da meia-reação de redução, $E°$, com referência ao hidrogênio — reação de redução do íon hidrogênio. Espécies carregadas em solução têm interações iônicas fortes que são muito diferentes de outras interações na solução, até mesmo em uma solução diluída. Assim, a questão dos coeficientes de atividade de íons em solução tem que ser tratada diferentemente das soluções não-eletrolíticas. Em geral, os coeficientes de atividade médios para soluções eletrolíticas são obtidos experimentalmente, mas podem ser calculados para íons em soluções diluídas.

Ao lidar com sistemas reacionais, somos, muitas vezes, confrontados com casos em que existem muitas reações possíveis. A extensão do desenvolvimento de reações químicas em equilíbrio para mais de uma reação é direta. Para esquematizar o problema de equilíbrio para várias reações, usamos a **regra das fases de Gibbs** para determinar quantas reações químicas *independentes* diferentes são necessárias para descrever o sistema. Cada reação é, então, associada à sua extensão da reação, ξ_k, correspondente. Assim, temos que saber com clareza a estequiometria de cada substância i para cada uma das k reações químicas. Este método é chamado **formulação da constante de equilíbrio.** Como alternativa, podemos obter a composição de equilíbrio pela **minimização da energia de Gibbs total** do sistema usando a matriz de coeficientes de fórmulas químicas, β_{ij}. Esta abordagem é útil no desenvolvimento de algoritmos computacionais para resolver reações para sistemas complexos e é usada pelo ThermoSolver.

Podemos examinar **defeitos pontuais**, defeitos que ocorrem em um único sítio atômico, aplicando os princípios do equilíbrio químico contidos neste capítulo. Defeitos pontuais atômicos incluem **vacâncias, interstícios, impurezas substitucionais** e átomos trocados. Defeitos pontuais eletrônicos incluem **elétrons** móveis e **buracos**. A partir desta abordagem, podemos estudar as concentrações de portadores em semicondutores e podemos ver o efeito da pressão parcial do gás nas concentrações de defeitos no equilíbrio. O **diagrama de Brouwer** é uma ferramenta particularmente útil para se ver o efeito da pressão parcial do gás na concentração de defeitos em uma faixa de muitas ordens de grandeza.

▶ 9.10 PROBLEMAS

9.1 A energia de Gibbs de reação para a produção de peróxido de hidrogênio líquido (H_2O_2) a partir de água líquida, a 25°C e 1 atm, é igual a 116,8 kJ/mol. A partir desse valor determine $(\Delta g°_{f,298})_{H_2O_2}$.

9.2 A 1300 K e 1 bar, ocorre a seguinte reação de dissociação do I_2:

$$I_2(g) \rightleftarrows 2I(g)$$

Considere que a carga inicial contém 1 mol de I_2 puro. Para o iodo monoatômico

$$\Delta h°_{f,1300} = 77{,}5 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\Delta s°_{f,1300} = 53{,}4 \text{ [J/mol K]}$$

Faça o gráfico de ΔH, $T\Delta S$ e ΔG como função da extensão da reação. Qual é a conversão de equilíbrio?

9.3 Calcule a energia de Gibbs de formação do NH_3 a 1000 K. Lembre-se de que as energias de Gibbs de formação dos elementos são iguais a zero a essa temperatura.

9.4 Considere a reação de hidrogenação do 1-buteno em butano pela seguinte reação:

$$C_4H_8 + H_2 \rightleftarrows C_4H_{10}$$

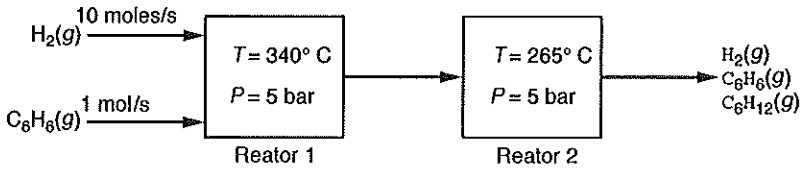
A razão do fluxo de alimentação é de 10 moles de H_2 : 1 mol de C_4H_8. Considere uma temperatura de reator de 1000 K e a pressão de reator de 5 bar. Calcule a razão de butano:1-buteno em equilíbrio. Você pode admitir comportamento de gás ideal e que $\Delta h°_{rxn}$ é constante para a reação.

9.5 Uma etapa na fabricação do ácido sulfúrico é a oxidação do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre. Considere a realização dessa oxidação a uma pressão de 1 bar com um excesso de 100 mol% de oxigênio,

usando ar como fonte de oxigênio. Para obter um rendimento ótimo de SO_3, é desejável manter o reator a uma temperatura constante de 700°C. Você pode admitir que Δh°_{rxn} é independente da temperatura.
(a) Qual é a constante de equilíbrio nas condições desse processo?
(b) Se o equilíbrio é atingido dentro do reator, qual é a composição do fluxo de saída?
(c) Quanto calor tem que ser fornecido ou removido do reator para mantê-lo operando isotermicamente?
(d) Qual é o efeito do aumento da pressão na extensão da reação?
(e) Qual é o efeito do aumento da pressão na constante de equilíbrio?
(f) Um aumento na pressão seria justificado do ponto de vista do processo? Explique.

9.6 Calcule a constante de equilíbrio no Problema 9.5, levando em conta a variação de Δh°_{rxn} com a temperatura.

9.7 Considere a produção industrial de cicloexano, C_6H_{12}, pela hidrogenação de benzeno, C_6H_6, em fase gasosa. Admita que esse processo é realizado através de dois reatores em série, como mostramos ao final do enunciado do problema. O primeiro reator está a 340°C e 5 bar, enquanto o segundo está a 265°C e 5 bar. A razão de alimentação entre hidrogênio gasoso e benzeno é 10:1; não há cicloexano no fluxo de alimentação. Todas as substâncias estão em fase gasosa. Você pode admitir comportamento de gás ideal e que Δh°_{rxn} não varia com a temperatura.



(a) Qual é a composição de equilíbrio na saída do segundo reator?
(b) Qual é o propósito do primeiro reator; ou seja, por que usamos dois reatores em vez de apenas um?
(c) Se usássemos uma pressão de 1 bar em vez de 5 bar, nós obteríamos mais produto? Explique.
(d) Você recomendaria diluir a alimentação com uma substância inerte para aumentar o rendimento de C_6H_{12}? Explique.

9.8 Você é um engenheiro de processos encarregado de obter silício sólido a partir de uma alimentação composta pelos gases $SiCl_4$ e H_2. O processo de obtenção pode ser descrito pela seguinte reação química:

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4HCl(g)$$

A pressão do reator é de 100 Pa.
(a) A economia diz que você precisa converter no mínimo 75% de $SiCl_4$; ou seja, 75% do $SiCl_4$ na alimentação precisam terminar como $Si(s)$. Considere uma alimentação estequiométrica (1 mol de $SiCl_4$: 2 mol de H_2). Qual é a menor temperatura possível no reator para se atingir esse objetivo? Enuncie qualquer suposição que você faça.
(b) Seu supervisor lhe diz que a temperatura calculada no item (a) é muito alta. Ele sugere duas estratégias possíveis para diminuir a temperatura mínima do reator. Indique o efeito de cada uma das seguintes mudanças de processo, à temperatura mínima do reator, para se obter uma conversão de 75%. Explique seu raciocínio.
(i) Diminuição da pressão do reator.
(ii) Diluição do fluxo de alimentação para uma razão de 1 mol de $SiCl_4$: 100 mol de H_2.

9.9 Considere a produção de 1,1-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) a partir de etileno (C_2H_4) e cloro (Cl_2). Esta reação em fase gasosa é a primeira etapa na produção de cloreto de polivinila (PVC). A razão de alimentação dos reagentes é 2 moles de cloro: 1 mol de etileno. Você pode admitir que Δh°_{rxn} não varia com a temperatura.
(a) Calcule a temperatura máxima em que 90,0% de conversão podem ser obtidos à pressão de 1 bar.
(b) Considere um aumento na pressão para 30 bar. Qual é a conversão obtida à mesma temperatura que foi calculada no item (a)? Você pode admitir que a regra da fugacidade de Lewis se aplica e usar a forma virial truncada da equação de van der Waals. Estão disponíveis as seguintes constantes de van der Waals:

Substâncias	a [J m^3 mol^{-2}]	b [m^3/mol]
1,1-Dicloroetano	1,71	$1{,}09 \times 10^{-4}$
Cloro	0,61	$5{,}18 \times 10^{-5}$
Etileno	0,46	$5{,}81 \times 10^{-5}$

9.10 Foram observadas, a partir da reação, as seguintes pressões parciais de SO_2:[13]

$$CaS(s) + 3CaSO_4(s) \rightleftarrows 4CaO(s) + 4SO_2(g)$$

T[°C]	900	960	1000	1040	1080	1120
p_{SO_2} [bar]	$5{,}33 \times 10^{-3}$	0,0253	0,0547	0,110	0,206	0,317

Utilize esses dados e calcule $\Delta h^{\circ}_{rxn,298}$ e $\Delta g^{\circ}_{rxn,298}$. Admita que cada um dos sólidos forme fases distintas, sendo todas imiscíveis entre si.

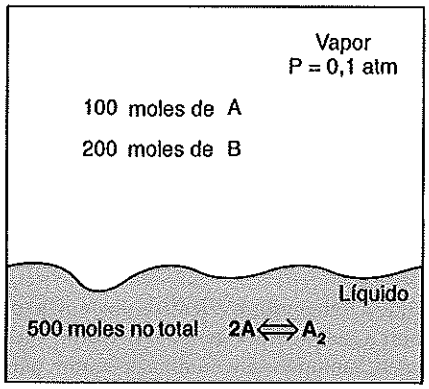
9.11 Células combustíveis produzem eletricidade a partir de hidrogênio. A vida da célula combustível depende da produção de hidrogênio relativamente puro. Metano (gás natural) é freqüentemente usado como alimentação na produção de hidrogênio. Considere a produção de hidrogênio (H_2) por dissociação do metano (CH_4) em carbono sólido (C). O processo pode ser descrito pela seguinte reação química:

$$CH_4(g) \longrightarrow C(s) + 2H_2(g)$$

A temperatura é 1000 K e a pressão é 1000 Pa. Você pode admitir que Δh°_{rxn} não varia com a temperatura.

(a) Qual é a constante de equilíbrio a 298 K?
(b) Qual é a constante de equilíbrio a 1000 K?
(c) Qual é a quantidade máxima de H_2 que pode ser produzida por mol de CH_4 na alimentação?
(d) Por que essa reação é feita a 1000 K em vez de 298 K?
(e) Por que essa reação é feita a 1000 Pa em vez de 1 bar?

9.12 Um vaso contém uma fase líquida e uma fase vapor em equilíbrio à pressão de 0,1 atm. A fase vapor contém 100 moles da substância A e 200 moles da substância B. Na fase líquida, o número total de moles das substâncias é igual a 500. A pressão de saturação da substância A é 0,1 atm e a da substância B é 0,5 atm. *As fases vapor e líquida se comportam idealmente!*



A substância A dimeriza na fase líquida *e* A_2 *é completamente não-volátil.*

(a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação de dimerização.
(b) Calcule os valores dos números de moles de A, B e A_2 na fase líquida.
(c) Um colega diz que a reação de dimerização *não* ocorre na fase líquida; na verdade, ele acredita que a fase líquida tem comportamento não-ideal. Se a substância A ocorre somente como um monômero (como A, não A_2) como ele pensa, quantos moles da substância A existiriam na fase líquida [mantenha o número total de átomos de A na fase líquida igual ao do item (b)]?
(d) Considerando o modelo do seu colega no item (c), que valor de γ_B é necessário para esse modelo ajustar os dados?
(e) Você pode explicar a não-idealidade no equilíbrio de fases somente introduzindo uma reação de associação a um sistema ideal líquido–vapor? Uma reação de associação pode ser usada para explicar desvios negativos ($\gamma_B < 1$) da condição ideal?

[13]Ralph A. Wenner, *Thermochemical Calculations* (Nova York: McGraw-Hill, 1941).

9.13 Hidrogênio gasoso pode ser produzido por craqueamento do metano com vapor d'água em um reator catalítico a 500°C e 1 bar, de acordo com a seguinte reação:

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2$$

(a) Se a alimentação do reator consistir em 5 moles de vapor d'água para cada mol de metano, quantos moles de hidrogênio estarão presentes no equilíbrio?
(b) Se construirmos um reator e o fizermos funcionar nessas condições, obteremos uma conversão menor (menos hidrogênio) do que aquela calculada no item (a)? Poderemos obter uma conversão maior? Explique.
(c) Faria sentido aumentar a pressão para aumentar a conversão de equilíbrio? Explique.

9.14 Você foi encarregado da remoção de H_2S e SO_2 de um resíduo industrial. Para eliminar de vez essas substâncias, é proposta a seguinte reação:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$$

Considere esta reação a 500°C. Dados PvT para o H_2S e o SO_2 foram ajustados pela seguinte equação de estado:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P$$

com valores de B' $-2{,}2 \times 10^{-9}$ e $-4{,}4 \times 10^{-9}$ [Pa^{-1}] para H_2S puro e SO_2 puro, respectivamente. Para as propriedades termodinâmicas da H_2O use as tabelas de vapor. Para simplificar o problema, você pode usar a seguinte equação para a variação da entalpia de reação com a temperatura:

$$\Delta h^o_{rxn} = \Delta h^o_{rxn,298}[1 + C(T - 298)]$$

com $C = 9 \times 10^{-5}$ [K^{-1}] e T em K.
(a) Encontre uma expressão para os coeficientes de fugacidade das substâncias *puras*, H_2S e SO_2 como função da pressão a 500°C. P deve ser a única variável em sua expressão final. Resolva explicitamente para φ.
(b) Calcule a constante de equilíbrio a 500°C.
(c) Para verificar se esse esquema de reação é plausível, um reator de bancada de alta pressão é colocado em funcionamento usando-se um fluxo de entrada constituído *somente* por H_2S e SO_2, com 75% de H_2S e 25% de SO_2. Qual é a conversão de equilíbrio, ξ, a 10 MPa? Você pode aproximar os coeficientes de fugacidade das substâncias na mistura pelos respectivos coeficientes de fugacidade das substâncias puras.
(d) Para obter uma conversão maior do que aquela calculada no item (c), você aumentaria ou diminuiria P? Explique.
(e) Calcule, de forma *rápida e aproximada*, a pressão necessária para se obter $\xi = 0{,}95$ a 500°C.
(f) Outro modo possível de se obter uma conversão maior é variar a T. Você aumentaria ou diminuiria T? Explique. Em um reator real, por que seria melhor variar P em vez de T?
(g) Existem muitas outras substâncias que não participam da reação anterior. A adição de substâncias inertes levaria a uma conversão maior do que aquela calculada no item (d)? Explique.

9.15 Calcule a composição de equilíbrio da reação de isomerização entre o óxido de propileno (C_3H_6O) e a acetona (C_3H_6O) a 298 K e 1 bar. Nessas condições, eles formam líquidos miscíveis e podem ser descritos pela equação de Margules, com o parâmetro $A = -650$ J/mol.

9.16 Estime a composição de equilíbrio, a 1 bar, de uma mistura gasosa que contém os seguintes isômeros: 1-buteno (1), *cis*-buteno (2) e *trans*-buteno (3).
(a) a 298 K
(b) a 1000 K

9.17 Determine a composição de equilíbrio dos seguintes isômeros do C_3H_8O, a 500 K e 1 bar: éter metil-etílico (1), álcool *n*-propílico (2) e álcool isopropílico (3). As seguintes energias de Gibbs de formação estão disponíveis a essa temperatura:

$$\left(\Delta g^o_{f,500}\right)_1 = -47{,}3, \qquad \left(\Delta g^o_{f,500}\right)_2 = -95{,}4, \qquad \left(\Delta g^o_{f,500}\right)_3 = -103{,}2\ [\text{kJ/mol}]$$

(a) Use a abordagem da constante de equilíbrio.
(b) Use a minimização da energia de Gibbs.

9.18 Você obteve os seguintes dados de equilíbrio para a reação:

$$A(g) + 2B(g) \longrightarrow 2C(g)$$

com uma alimentação estequiométrica de A e B. A 200°C e 1 bar, 25% das substâncias no reator eram o produto C. A 300°C e 1 bar, 53,9% de C foram produzidos.
(a) Um mol de A e 2 moles de B reagem a 250°C e 2 bar. Com base nos dados anteriores, faça uma estimativa das concentrações de equilíbrio. Enuncie qualquer suposição que você faça.

(b) Como engenheiro de processos, você deseja maximizar a produção de *C*. Discuta, o mais completamente possível, as implicações das seguintes estratégias:
(i) Aumento de temperatura.
(ii) Aumento da pressão.
(iii) Adição de uma substância inerte ao fluxo de alimentação.

9.19 Considere a produção de hidrogênio pela reação de deslocamento do *gás d'água*:

$$H_2O(g) + CO(g) \rightleftarrows H_2(g) + CO_2(g)$$

A alimentação contém uma quantidade igual de CO e H_2. A água está presente a um excesso de 500% em relação à sua quantidade estequiométrica. Calcule a composição de equilíbrio, a 1000 K e 1 bar.

9.20 Considere a dissociação molecular do oxigênio diatômico em oxigênio monoatômico:

$$O_2 \rightleftarrows 2O$$

Qual é a temperatura mínima necessária para a obtenção de 10% de O a 1 bar? Como se pode variar a pressão para diminuir a temperatura mínima exigida?

9.21 Determine a composição de equilíbrio do NO no ar a 1 bar na faixa de temperatura de 1100 a 3000 K. Faça o gráfico da fração molar de NO *contra* a temperatura. Você pode admitir que Δh^o_{rxn} é constante para a reação.

9.22 Determine a composição de equilíbrio do NO_2 no ar a uma temperatura de 3000 [K] e pressão de 1 bar. Repita os cálculos para uma pressão de 500 bar.

9.23 Considere a formação de NO e NO_2 a partir do ar a 3000 K e 500 bar.
(a) Determine as conversões e a composição de equilíbrio a partir do seguinte conjunto de reações independentes:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

$$\frac{1}{2}N_2 + O_2 \rightleftarrows NO_2$$

(b) Determine as conversões e a composição de equilíbrio a partir do seguinte conjunto de reações independentes:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows NO_2$$

(c) Compare as respostas obtidas nos itens (a) e (b).

9.24 Calcule as composições de equilíbrio devidas à decomposição de 1 mol de tetróxido de nitrogênio, a 25°C e 1 bar, em cada um dos casos propostos a seguir.

$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$$

(a) O estado inicial consiste em N_2O_4 puro.
(b) O estado inicial consiste em 1 mol de substância inerte e de 1 mol de tetróxido de nitrogênio.

9.25 A energia de Gibbs de reação para a seguinte reação:

$$Ti(s) + 2\,Cl_2(g) \rightleftarrows TiCl_4(g)$$

é dada por:

$$\Delta g^o_{rxn} = -757.000 - 7{,}5\,T \log T + 145\,T\ [\text{J/mol}]$$

com T em [K]. Estime $\Delta h^o_{rxn,298}$ para esta reação.

9.26 Resolva o problema de equilíbrio de várias reações químicas do Exemplo 9.18, a 800 K, usando o seguinte conjunto de reações independentes:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \qquad \text{reação 1}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad \text{reação 2}$$

9.27 Cianeto de hidrogênio pode ser produzido pela reação entre acetileno e nitrogênio:

$$C_2H_2 + N_2 \rightleftarrows 2HCN$$

Calcule a composição de equilíbrio a 800 K e 1 bar.

9.28 Considere o equilíbrio entre o cobre e seu óxido:

$$4Cu(s) + O_2(g) \rightleftarrows 2Cu_2O(s)$$

A energia de Gibbs de formação do Cu_2O é dada por

$$\Delta g_f^\circ = -1{,}70' \times 10^5 - 7{,}12T \ln T + 124\,T$$

Faça um gráfico de p_{O_2} *contra* T, ilustrando as regiões de estabilidade do Cu e do Cu_2O na faixa de temperatura de 300 K até 1300 K.

9.29 A seguinte reação é usada para produzir etanol:

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$$

(a) O processo *não* é realizado em condições de 25°C e 1 bar. Por quê?
(b) O processo *não* é realizado em condições de 250°C e 1 bar. Por quê?
(c) O processo é realizado em condições de 250°C e 150 bar. Por quê?
Fundamente suas explicações com cálculos de equilíbrio.

9.30 Considere a reação do $CrCl_2$ com o H_2 formando Cr sólido como se segue:

$$CrCl_2(s) + H_2(g) \rightleftarrows Cr(s) + 2HCl(g)$$

A $T = 632$°C, $K = 1{,}98 \times 10^{-5}$. A $T = 806$°C, $K = 1{,}12 \times 10^{-3}$. Responda às seguintes questões:
(a) A partir desses dados, calcule a entalpia de reação.
(b) Numa tentativa de aumentar a extensão da reação, a temperatura de reação é elevada para 1000°C, mantendo-se a pressão em 1 bar. No equilíbrio, quanto Cr é produzido para cada mol de H_2 na alimentação?
(c) Além disso, você deseja aumentar a extensão da reação variando a pressão. Você aumentaria ou diminuiria a pressão? Explique.

9.31 Qual é o potencial de eletrodo da seguinte célula eletroquímica:

$$Zn(s)|ZnSO_4(l, 0{,}5\ m)||CuSO_4(l, 0{,}1\ m)|Cu(s)?$$

Qual é a reação global? A reação é espontânea? Se deixarmos a reação progredir até a célula alcançar o equilíbrio, quais serão as concentrações de $ZnSO_4$ e $CuSO_4$? Considere cada compartimento na célula como tendo o mesmo volume.

9.32 Considere a seguinte célula eletroquímica:

$$Pt(s)|H_2(g)|(H^+(l, ?\ m)||Pb^{2+}(l, 1\ m)|Pb(s)$$

Responda às seguintes questões:
(a) Faça um esquema da célula.
(b) Escreva as meias-reações de oxidação e de redução.
(c) Calcule o pH do eletrólito quando o potencial da célula é $E = 0{,}244$V; quando é $E = 0{,}717$V.
(d) Descreva como uma célula eletroquímica pode ser usada como um sensor de pH.

9.33 A corrosão do aço em concreto pode ser descrita através da seguinte notação simbólica:

$$Fe(s)|Fe^{2+}(l, 0{,}1\ m)|O_2(g)|Fe(s)$$

na qual o oxigênio vem do ar atmosférico e o pH é igual a 12. Calcule o potencial de eletrodo. O processo de corrosão ocorrerá espontaneamente?

9.34 A eletrólise do NaCl é usada para fabricar NaOH, Cl_2 e H_2. Responda às seguintes questões:
(a) Determine a reação global e cada meia-reação.
(b) Escreva o processo em termos da notação simbólica.
(c) Determine o potencial padrão de reação.

9.35 Verifique que os potenciais padrões das meias-reações dadas na Tabela 9.1 para as reações entre os íons cúprico, cuproso e o cobre sólido — $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$, $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, e $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ — são autoconsistentes.

9.36 Células combustíveis baseadas no hidrogênio são promissoras como fonte alternativa de combustível. Elas usam uma célula galvânica na qual oxigênio gasoso entra em um compartimento e hidrogênio gasoso no outro. A redução do O_2 gasoso e a oxidação do H_2 gasoso são usadas para gerar potência. Considere uma célula combustível em que o compartimento catódico tem uma pressão parcial de O_2 de 0,21 bar e o compartimento anódico tem uma pressão de H_2 de 0,4 bar. Qual é o trabalho máximo que é produzido, para cada mol de H_2 que reage à temperatura ambiente? Qual será esse valor se a célula combustível operar a 650°C? Suponha Δh°_{rxn} = constante.

9.37 A eletrodeposição é usada para depositar trilhas de cobre metálico no processamento de circuitos integrados. Neste caso, a dissolução de um anodo de cobre é usada para fornecer os íons cúpricos (Cu^{2+}) para a reação; isto é, a reação íon cúprico-cobre sólido é usada tanto no anodo, para gerar íons cúpricos, como no catodo, para fazer crescer o filme resultante. Calcule o potencial de eletrodo mínimo para levar ao crescimento de um filme de cobre na seguinte célula:

$$Cu(s)|CuSO_4(l,\ 0{,}1\ m)||CuSO_4(l,\ 0{,}01\ m)|Cu(s).$$

Suponha que:
(a) A solução é ideal.
(b) A Equação (9.78) representa o coeficiente de atividade do cobre.

9.38 O potencial da célula vista a seguir, medido a 25°C, é igual a 0,4586 V:

$$Pt|H_2(g)|HCl(l, 0{,}0122\ m)|AgCl(s)|Ag(s)$$

Suponha que a fugacidade do hidrogênio gasoso seja 1 bar. Calcule o coeficiente de atividade, $\gamma_\pm$, do HCl nesta solução.

9.39 Um semicondutor de ZnO é exposto ao Cl_2 gasoso. Escreva as reações químicas associadas à incorporação de Cl nos sítios de oxigênio, com geração de elétrons livres. Escreva as relações das constantes de equilíbrio para as reações que você propuser.

9.40 Considere um composto semicondutor AB, descrito pelos seguintes processos de formação de defeitos:

$$0 \rightleftarrows V_A^- + V_B^+$$
$$B_2(g) \rightleftarrows 2B_B + 2V_A^- + 2b^+$$
$$2B_B \rightleftarrows B_2(g) + 2V_B^+ + 2e^-$$
$$0 \rightleftarrows b^+ + e^-$$

Construa um diagrama de Brouwer, incluindo as regiões de p_{B_2} baixa, p_{B_2} intermediária e p_{B_2} alta. Na região de p_{B_2} intermediária, suponha que a concentração de defeitos eletrônicos seja maior que a concentração de vacâncias. Quando esse material é intrínseco? Quando ele é do tipo n? Quando é do tipo p?

9.41 No Exemplo 9.22 admitimos que, na região intermediária, a concentração de defeitos eletrônicos é maior que a de defeitos atômicos. Trace um diagrama de Brouwer para o caso em que a concentração de defeitos atômicos é maior que a concentração de defeitos eletrônicos.

9.42 No Exemplo 9.21, estudamos o crescimento de ZnO por oxidação do Zn. A condutividade deste filme é proporcional à concentração de elétrons livres. Obtenha uma relação entre a condutividade do ZnO e a pressão parcial do oxigênio com que ele é processado. Como a condutividade varia se à pressão parcial do oxigênio for acrescido um fator igual a 10?

9.43 Considere um cristal de Cu_2O no qual a maioria dos defeitos pontuais é de vacâncias de *cobre*. Este cristal é colocado em 1 atm de ar. À temperatura constante, a pressão é reduzida para 3 torr. Supondo equilíbrio químico, calcule a razão entre as vacâncias de cobre a baixas pressões e as vacâncias de cobre à pressão atmosférica. Você não precisa considerar as vacâncias de oxigênio ou quaisquer interstícios. Lembre-se de que em um material composto a razão entre os sítios da rede tem que permanecer constante.

9.44 Considere Si uniformemente dopado com (10^{15}/cm^3) átomos de boro.
(a) Quais são as concentrações de portadores a 27°C?
(b) Quais são as concentrações de portadores a 100°C?
(c) Se (10^{16}/cm^3) átomos de fósforo são adicionados, quais são as concentrações aproximadas de elétrons e de buracos, em equilíbrio a 27°C?

9.45 O cobre é um interconector promissor para o silício. Entretanto, a presença de impurezas de cobre no silício não é desejável. Propõe-se que existam dois tipos de impurezas de cobre: Cu_i^+ e Cu_{Si}^{3-}. Sabe-se que as concentrações de defeitos de Cu em Si intrínseco, a 25°C, são as seguintes:

$$Cu_i^+ = 10^6\ \text{cm}^{-3} \qquad \text{e} \qquad Cu_{Si}^{3-} = 10^2\ \text{cm}^{-3}$$

Seu supervisor sugere que a concentração de cobre total seria reduzida se o Si fosse dopado com fósforo. Escreva as equações de equilíbrio de defeitos para a incorporação de cada uma dessas espécies e examine o efeito da dopagem por fósforo sobre cada tipo de impureza de Cu. Em que concentração de P você obterá a concentração mínima de Cu total? Em quanto será reduzida a quantidade de Cu no Si intrínseco? Suponha que a concentração de vacâncias do silício não varie com a concentração de impurezas.

9.46 Considere um processo por meio do qual um cristal de silício é colocado em um forno com diborana gasosa, B_2H_6. Usando os conceitos de equilíbrio de defeitos, desejamos entender o efeito da pressão da diborana no forno sobre a concentração da dopagem. Considere as seguintes reações:

$$B_2H_6(g) \rightleftarrows 2B(a) + 3H_2(g) \qquad (1)$$
$$B(a) + V_{Si} \rightleftarrows B_{Si}^- + b^+ \qquad (2)$$
$$0 \rightleftarrows b^+ + e^- \qquad (3)$$

nas quais B(a) representa o boro adsorvido na superfície do silício.
(a) Escreva as expressões das constantes de equilíbrio para as três reações anteriores.
(b) Com base nas espécies descritas anteriormente, escreva a condição para a neutralidade de carga (eletroneutralidade).
(c) Considere o forno à temperatura constante. Neste caso, a concentração de vacâncias do silício é uma constante. Considere duas regiões possíveis — pressão parcial baixa de diborana e pressão parcial alta de diborana. Faça um gráfico qualitativo de $\log[p]$ e $\log[n]$ *contra* $\log p_{B_2H_6}$ e indique cada região.

9.47 Use o ThermoSolver para determinar a composição de equilíbrio da combustão do butano com a quantidade estequiométrica de ar, a 2000 K e 50 bar. Considere H_2O, H_2, CO, CO_2, NO e NO_2 possíveis produtos de reação. Repita o cálculo para 2500 K e 50 bar.

APÊNDICE A

Dados de Propriedades Físicas

▶ A.1 CONSTANTES CRÍTICAS, FATORES ACÊNTRICOS E COEFICIENTES DE ANTOINE:[1]

A Equação de Antoine tem a forma: $\ln(P^{sat}[\text{bar}]) = A - \dfrac{B}{T\,[\text{K}] + C}$

TABELA A.1.1 Compostos Orgânicos

Fórmula	Nome	$MM_{[g/mol]}$	T_c [K]	P_c [bar]	ω	A	B	C	$T_{mín}$	$T_{máx}$
CH_2O	Formaldeído	30,026	408	65,86	0,253	9,8573	2204,13	−30,15	185	271
CH_4	Metano	16,042	190,6	46,00	0,008	8,6041	597,84	−7,16	93	120
CH_4O	Metanol	32,042	512,6	80,96	0 559	11,9673	3626,55	−34,29	257	364
C_2H_2	Acetileno	26,038	308,3	61 40	0 184	9,7279	1637,14	−19,77	194	202
C_2H_3N	Acetonitrila	41,052	548	48,33	0,321	9,6672	2945,47	−49,15	260	390
C_2H_4	Etileno	28,053	282,4	50,36	0,085	8,9166	1347,01	−18,15	120	182
C_2H_4O	Acetaldeído	44,053	461	55,73	0,303	9,6279	2465,15	−37,15	210	320
C_2H_4O	Óxido de etileno	44,053	469	71,94	0,200	10,1198	2567,61	−29,01	300	310
$C_2H_4O_2$	Ácido acético	60,052	594,4	57,86	0,454	10,1878	3405,57	−56,34	290	430
C_2H_6	Etano	30,069	305,4	48,74	0,099	9,0435	1511,42	−17,16	130	199
C_2H_6O	Etanol	46,068	516,2	63,83	0,635	12,2917	3803,98	−41,68	270	369
C_3H_6	Propileno	42,080	365,0	46,20	0,148	9,0825	1807,53	−26 15	160	240
C_3H_6O	Acetona	58,079	508,1	47,01	0,309	10,0311	2940,46	−35,93	241	350
C_3H_8	Propano	44,096	370,0	42,44	0,152	9,1058	1872,46	−25,16	164	249
C_3H_8O	1-Propanol	60,095	536,7	51,68	0,624	10,9237	3166,38	−80,15	285	400
C_4H_6	1,3-Butadieno	54,090	425	43,27	0,195	9,1525	2142,66	−34,30	215	290
C_4H_8	*cis*-2-Buteno	56,106	435,6	42,05	0,202	9,1969	2210,71	−36,15	200	305
C_4H_8	*trans*-2-Buteno	56,106	428,6	41,04	0,214	9,1975	2212,32	−33,15	200	300
$C_4H_8O_2$	Acetato de etila	88,105	523,2	38,30	0,363	9,5314	2790,50	−57,15	260	385
C_4H_{10}	*n*-Butano	58,122	425,2	37,90	0,193	9,0580	2154,90	−34,42	195	290
C_4H_{10}	Isobutano	58,122	408,1	36,48	0,176	8,9179	2032,76	−33,15	187	280
$C_4H_{10}O$	*n*-Butanol	74,122	562,9	44,18	0,590	10,5958	3137,02	−94,43	288	404
C_5H_{10}	1-Penteno	70,133	464,7	40,53	0,245	9,1444	2405,96	−39,63	220	325
C_5H_{12}	*n*-Pentano	72,149	469 6	33,74	0,251	9,2131	2477,07	−39,94	220	330
C_6H_6	Benzeno	78,112	562,1	48,94	0,212	9,2806	2788,51	−52,36	280	377
C_6H_6O	Fenol	94,111	694,2	61,30	0,440	9,8077	3490 89	−98,59	345	481
C_6H_7N	Anilina	93,127	699	53,09	0,382	10,0546	3857,52	−73,15	340	500
C_6H_{12}	Cicloexano	84,159	553,4	40,73	0,213	9,1325	2766,63	−50,50	280	380
C_6H_{12}	1-Hexeno	84,159	504,0	31,71	0,285	9,1887	2654,81	−47,30	240	360
C_6H_{14}	*n*-Hexano	86,175	507,4	29,69	0,296	9,2164	2697,55	−48,78	245	370

(*Continua*)

[1]Para um conjunto mais completo de compostos; consulte o ThermoSolver, o programa que vem junto com este livro.

TABELA A.1.1 Compostos Orgânicos *(continuação)*

Fórmula	Nome	$MM_{[g/mol]}$	T_c [K]	P_c [bar]	ω	A	B	C	$T_{mín}$	$T_{máx}$
C_7H_8	Tolueno	92,138	591 7	41,14	0 257	9,3935	3096 52	−53,67	280	410
C_7H_{14}	1-Hepteno	98,186	537,2	28,37	0,358	9,2692	2895,51	−53,97	265	400
C_7H_{16}	*n*-Heptano	100,202	540,2	27,36	0,351	9,2535	2911,32	−56,51	270	400
C_8H_8	Estireno	104,149	647,0	39,92	0,257	9,3991	3328,57	−63,72	305	460
C_8H_{10}	*o*-Xileno	106,165	630,2	37,29	0,314	9,4954	3395 57	−59,46	305	445
C_8H_{10}	*m*-Xileno	106,165	617,0	35,46	0,331	9,5188	3366,99	−58,04	300	440
C_8H_{10}	*p*-Xileno	106,165	616,2	35,16	0,324	9,4761	3346,65	−57,84	300	440
C_8H_{10}	Etilbenzeno	106,165	617,1	36,07	0,301	9,3993	3279,47	−59,95	300	450
C_8H_{16}	1-Octeno	112,213	566 6	26,24	0,386	9,3428	3116 52	−60,39	288	420
C_8H_{18}	*n*-Octano	114,229	568,8	24,82	0,394	9,3224	3120,29	−63,63	292	425
C_9H_{20}	*n*-Nonano	128,255	594,6	23,10	0,444	9,3469	3291,45	−71,33	312	452
$C_{10}H_8$	Naftaleno	128,171	748,4	40,53	0,302	9,5224	3992 01	−71,29	360	545
$C_{10}H_{22}$	*n*-Decano	142,282	617,6	21,08	0,490	9,3912	3456,80	−78 67	330	476

TABELA A.1.2 Compostos Inorgânicos

Fórmula	Nome	$MM_{[g/mol]}$	T_c [K]	P_c [bar]	ω	A	B	C	$T_{mín}$	$T_{máx}$
Ar	Argônio	39,948	150 8	48,74	−0,004	8,6128	700,51	−5,84	81	94
BCl_3	Tricloreto de boro	117,169	451,95	38,71	0,148	9,0985	2242,71	−38,99	182	286
B_2H_6	Diborana	27,670	289,80	40,50	0,138	8,7074	1377,84	−22,18	118	181
Br_2	Bromo	159,808	584	103,35	0,132	9,2239	2582,32	−51,56	259	354
CCl_3F	Triclorofluormetano	137,367	471,2	44,08	0,188	9,2314	2401,61	−36,3	240	300
CF_4	Tetrafluoreto de carbono	88,004	227,6	37,39	0,191	9,4341	1244,55	−13,06	93	148
C_2F_6	Hexafluoretano	138,012	292,8	30,42	0,255	9,1646	1559,11	−24,51	180	195
$CHCl_3$	Clorofórmio	119,377	536,4	54,72	0,216	9,3530	2696,79	−46,16	260	370
CO	Monóxido de carbono	28,010	132 9	34,96	0,049	7,7484	530,22	−13,15	63	108
CO_2	Dióxido de carbono	44,010	304,2	73,76	0,225	15,9696	3103,39	−0,16	154	204
CS_2	Dissulfeto de carbono	76,143	552	79,03	0,115	9,3642	2690,85	−31,62	228	342
Cl_2	Cloro	70,905	417	77,01	0,073	9,3408	1978,32	−27,01	172	264
F_2	Flúor	37,997	144,3	52,18	0,048	9,0498	714,10	−6,00	59	91
H_2	Hidrogênio	2,016	33,2	12,97	−0,22	7,0131	164,90	3,19	14	25
HBr	Brometo de hidrogênio	80,912	363,2	85,52	0,063	7,8485	1242,53	−47,86	184	221
HCN	Cianeto de hidrogênio	27,025	456,8	53,90	0,407	9,8936	2585,80	−37,15	234	330
HCl	Cloreto de hidrogênio	36,461	324,6	83,09	0,12	9,8838	1714,25	−14,45	137	200
H_2O	Água	18,015	647,3	220,48	0,344	11,6834	3816,44	−46,13	284	441
H_2S	Sulfeto de hidrogênio	34,082	373,2	89,37	0,100	9,4838	1768,69	−26,06	190	230
NH_3	Amônia	17,031	405,6	112,77	0,250	10,3279	2132,50	−32,98	179	261
He	Hélio-4	4,003	5,19	2,27	−0,387	5,6312	33,7329	1,79	3,7	4,3
HF	Fluoreto de hidrogênio	20,006	461	64,85	0 372	11,0756	3404,49	15,06	206	313
Kr	Criptônio	83,800	209,4	55,02	−0,002	8,6475	958,75	−8,71	113	129
N_2	Nitrogênio	28,013	126,2	33,84	0 039	8,3340	588,72	−6,60	54	90
NF_3	Trifluoreto de nitrogênio	71,002	234	45,29	0,132	8,9905	1155,69	−15,37	103	155
N_2O	Óxido nitroso	44,013	309,6	72,45	0,160	9,5069	1506,49	−25,99	144	200
NO	Óxido nítrico	30,006	180	64,85	0,607	13,5112	1572,52	−4,88	95	140
NO_2	Dióxido de nitrogênio	46,006	431,4	101,33	0,86	13,9122	4141,29	3,65	230	320
Ne	Neônio	20,180	44,4	27,56	0 00	7,3897	180,47	−2,61	24	29
O_2	Oxigênio	31,999	154,6	50,46	0,021	8,7873	734,55	−6,45	63	100
PH_3	Fosfina	33,998	324,45	65,35	0,042	9,2700	1617,91	−11,07	144	186
SF_6	Hexafluoreto de enxofre	146,056	318,7	37,59	0,286	12,7583	2524,78	−11,16	159	220
SO_2	Dióxido de enxofre	64,065	430,8	78,83	0,251	10,1478	2302,35	−35,97	195	280

(Continua)

TABELA A.1.2 Compostos Inorgânicos (*continuação*)

Fórmula	Nome	$MM_{[g/mol]}$	T_c [K]	P_c [bar]	ω	A	B	C	$T_{mín}$	$T_{máx}$
SO_3	Trióxido de enxofre	80,064	491,0	82 07	0,41	14,2201	3995,70	−36,66	290	332
$SiCl_3H$	Triclorosilano	135,452	479,0	41,7	0,203	9,7079	2694,02	−27,00	275	305
$SiCl_4$	Tetracloreto de silício	169,896	507,0	37 49	0,264	9,1817	2634,16	−43,15	238	364
SiF_4	Tetrafluoreto de silício	104,079	259,09	37,15	0,456	16,3709	2810,45	−6,88	129	128
SiH_4	Silano	32,117	269,69	48,43	0,089	9,7222	1620,99	5,35	94	162
WF_6	Hexafluoreto de tungstênio	297,830	444,0	43,40	0,231	10,4899	2351,42	−64,70	202	290

Fontes: a maioria dos dados é encontrada em R. C. Reid, J. M. Prausnitz e T. K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*, 3.ª ed. (Nova York: McGraw-Hill, 1977). Também encontrados em: CRC Handbook of Chemistry and Physics (Boca Raiton, FL, CRC Press, vários anos); P.J. Linstrom e W.G. Mallard, Eds., **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69,** March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid).; C.L. Yaws, *Handbook of Vapor Pressure* (vol. 4) (Houston: Gulf Publishing, 1995).

▶ A.2 DADOS DE CAPACIDADE CALORÍFICA

$$\frac{c_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} + ET^3 \quad \text{com } T \text{ em [K]}$$

TABELA A.2.1 Capacidade Calorífica de Gases Ideais: Compostos Orgânicos

Fórmula	Nome	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$	$D \times 10^{-5}$	$E \times 10^9$	$T_{mín}$	$T_{máx}$	Fonte
CH_2O	Formaldeído	2,264	7,022	−1,877			298	1500	1
CH_4	Metano	1,702	9,081	−2,164			298	1500	1
CH_4O	Metanol	2,211	12,216	−3,45			298	1500	1
C_2H_2	Acetileno	6,132	1,952		−1,299		298	1500	1
C_2H_4	Etileno	1,424	14,394	−4,392			298	1500	1
C_2H_4O	Acetaldeído	1,693	17,978	−6,158			298	1000	1
C_2H_4O	Óxido de etileno	−0,385	23,463	−9,296			298	1000	1
C_2H_6	Etano	1,131	19,225	−5,561			298	1500	1
C_2H_6O	Etanol	3,518	20,001	−6,002			298	1500	1
C_3H_6	Propileno	1,637	22,706	−6,915			298	1500	1
C_3H_8	Propano	1,213	28,785	−8,824			298	1500	1
C_4H_6	1,3-Butadieno	2,734	26,786	−8,882			298	1500	1
C_4H_8	1-Buteno	1,967	31,63	−9,873			298	1500	1
C_4H_{10}	*n*-Butano	1,935	36,915	−11,402			298	1500	1
C_4H_{10}	Isobutano	1,677	37,853	−11,945			298	1500	1
C_5H_{10}	1-Penteno	2,691	39,753	−12,447			298	1500	1
C_5H_{12}	*n*-Pentano	2,464	45,351	−14,111			298	1500	1
C_6H_6	Benzeno	−0,206	39,064	−13,301			298	1500	1
C_6H_{12}	Cicloexano	−3 876	63,249	−20,928			298	1500	1
C_6H_{12}	1-Hexeno	3,220	48,189	−15,157			298	1500	1
C_6H_{14}	*n*- Hexano	3,025	53,722	−16,791			298	1500	1
C_7H_8	Tolueno	0,290	47,052	−15,716			298	1500	1
C_7H_{14}	1-Hepteno	3,768	56,588	−17,847			298	1500	1
C_7H_{16}	*n*-Heptano	3,570	62,127	−19,468			298	1500	1
C_8H_8	Estireno	2,050	50,192	−16,662			298	1500	1
C_8H_{10}	Etilbenzeno	1 124	55,38	−18,476			298	1500	1
C_8H_{16}	1-Octeno	4,324	64,96	−20,521			298	1500	1
C_8H_{18}	*n*-Octano	8,163	70,567	−22,208			298	1500	1

Fontes:
1. J. M. Smith, H..C. Van Ness e M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5.ª ed. (Nova York: McGraw-Hill, 1996).
2. P. J. Linstrom e W. G.Mallard, Eds., **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69,** March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid).

TABELA A.2.2 Capacidade Calorífica de Gases Ideais: Compostos Inorgânicos

Fórmula	Nome	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^6$	$D \times 10^{-5}$	$E \times 10^9$	$T_{mín}$	$T_{máx}$	Fonte
	Ar	3,355	0,575		−0,016		298	2000	1
BCl_3	Tricloreto de boro	4,245	16,539	−18,969	−0,176	8,031	298	700	2
		9,882	0,078	−0,018	−3,374	0,001	700	6000	2
B_2H_6	Diborana	−1,494	32,188	−18,314	0,361	3,988	298	1200	2
		19,440	1,351	−0,262	−44,224	0,018	1200	6000	2
Br_2	Bromo	4,493	0,056		−0,154		298	3000	1
CF_4	Tetrafluoreto de carbono	1,921	25,299	−22,789	−0,261	7,482	298	1000	2
		12,776	0,129	−0,027	−10,032	0 002	1000	6000	2
CO	Monóxido de carbono	3,376	0,557		−0,031		298	2500	1
CO_2	Dióxido de carbono	5,457	1 045		−1,157		298	2000	1
CS_2	Dissulfeto de carbono	6,311	0,805		−0,906		298	1800	1
C_2F_6	Hexafluoretano	8,389	27,106	−20,948	−1,751	5,671	298	1400	2
		21,284	0,123	−0,023	−13,447	0,001	1400	6000	2
Cl_2	Cloro	4 442	0,089		−0,344		298	3000	1
H_2	Hidrogênio	3,249	0,422		0,083		298	3000	1
HBr	Brometo de hidrogênio	3,815	−1,648	2,809	−0,035	−1,084	298	1100	2
		3,956	0,339	−0,057	−3,819	0,004	1100	6000	2
HCN	Cianeto de hidrogênio	4,736	1,359		−0,725		298	2500	1
HCl	Cloreto de hidrogênio	3,156	0,623		0,151		298	2000	1
HF	Fluoreto de hidrogênio	3,622	−0,390	0,345	−0,030	0,055	298	1000	2
		2,955	0,829	−0,150	−0,282	0,010	1000	6000	2
H_2O	Água	3,470	1,45		0,121		298	2000	1
H_2S	Sulfeto de hidrogênio	3,931	1,49		−0,232		298	2300	1
N_2	Nitrogênio	3,280	0,593		0,04		298	2000	1
NH_3	Amônia	3,5778	3,02		−0,186		298	1800	1
N_2O	Óxido nitroso	5,328	1,24		−0,928		298	2000	1
NO	Óxido nítrico	3,387	0,629		0,014		298	2000	1
NO_2	Dióxido de nitrogênio	4,982	1 195		−0,792		298	2000	1
N_2O_4	Tetróxido de dinitrogênio	11,660	2,257		−2,787		298	2000	1
O_2	Oxigênio	3,639	0,506		−0,227		298	2000	1
PH_3	Fosfina	1,431	10,160	−4,576	0,348	0,685	298	1200	2
SF_6	Hexafluoreto de enxofre	7,085	30,736	−30,343	−1,935	10,676	298	1000	2
		18,901	0,058	−0,012	−9,959	0,001	1000	6000	2
SO_2	Dióxido de enxofre	5,699	0,801		−1,015		298	2000	1
SO_3	Trióxido de enxofre	8,06	1,056		−2,028		298	2000	1
$SiCl_4$	Tetraclorosilano	12,700	0,255	−0,069	−1,744	0,006	298	6000	2
$SiClH_3$	Clorosilano	2,977	14,807	−9,231	−0,432	2,242	298	1100	2
		11,954	0,572	−0,114	−17,303	0,008	1100	6000	2
$SiCl_2H_2$	Diclorosilano	6,026	10,145	−6,014	−0,959	1,328	298	1500	2
		12,603	0,195	−0,035	−15,277	0,002	1500	6000	2
$SiCl_3H$	Triclorosilano	7,732	10,262	−8,671	−0,908	2,818	298	1000	2
		12,552	0,253	−0,052	−7,179	0,004	1000	6000	2
SiF_4	Tetrafluoreto de silício	5,170	19,158	−18,179	−0,514	6,207	298	1000	2
		12,903	0,057	−0,012	−6,482	0,001	1000	6000	2
SiH_4	Silano	0,729	16,835	−9,368	0,163	1,953	298	1300	2
		12,010	0,511	−0,097	−24,525	0,006	1300	6000	2
WF_6	Hexafluoreto de tungstênio	18,137	0,730	−0,197	−3,690	0,017	1000	6000	2

Fontes:
1. J. M. Smith, H. C. Van Ness e M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5.ª ed. (Nova York: McGraw-Hill, 1996).
2. P. J. Linstrom e W. G. Mallard, Eds., **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid).

TABELA A.2.3 Capacidade Calorífica de Líquidos e Sólidos

Fórmula	Nome	Fase	A	$B \times 10^3$	$D \times 10^{-5}$	Fonte
CH_4O	Metanol	L, $\bar{c}_P$	9,815			2
C_2H_6O	Etanol	L, $\bar{c}_P$	13,592			2
C_3H_6O	Acetona	L	11,184	13,375		2
C_5H_{12}	Pentano	L	18,691	5,254		3
C_6H_6	Benzeno	L	16,310	0,000		2
C_6H_{14}	Hexano	L	23,695			2
Al	Alumínio	L	3,819			1
Al	Alumínio	S	2,486	1,490		1
Al_2O_3	Óxido de alumínio	S	23,154			4
C	Grafite	S	2,063	0,514	−1,057	1
C	Diamante	S	0,782			4
Cu	Cobre	L	3,950			4
Cu	Cobre	S	2,723			1
Cu_2O	Óxido cuproso	S, alfa	7,498			1
CuO	Óxido cúprico	S	4,666			1
Fe	Ferro	S, alfa	2,104	2 979		1
Fe_3O_4	Óxido de ferro	S	11,012	24 260		1
GaAs	Arseneto de gálio	S	5,438	0,730		1
Ni	Níquel	S	1,508	4,308	0,297	1
Si	Silício	L	3,272			4
Si	Silício	S	2,879	0,297	−0,498	1
SiO_2	Dióxido de silício	S	5,647	4,127	−1,359	1
$SiCl_3H$	Triclorosilano	L, $\bar{c}_P$	15,678			2
$SiCl_4$	Tetraclorosilano	L, $\bar{c}_P$	16,117			2
H_2O	Água	L, $\bar{c}_P$	9,069			2
H_2O	Água (gelo)	S, $\bar{c}_P$	4,196			5
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	L	16,731	1,875		3
HNO_3	Ácido nítrico	L, $\bar{c}_P$	13,315			2
NH_3	Amônia	L	6,880	9,682		2

Fontes:
1. O. Kubaschewski e C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5.ª ed. (Nova York: Peramon Press, 1979).
2. Milan Zabransky et al., *Heat Capacity of Liquids* (Washington, DC: American Chemical Society; Woodbury, NY: National Bureau of Standards, 1996).
3. Richard M. Felder e Ronald W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3.ª ed. (Nova York: Wiley, 2000).
4. M. W. Chase et al., *JANAF Themochemical Tables*, 4.ª ed. (Washington, DC: American Chemical Society; National Bureau of Standards, 1998).
5. K. Ranjevic, *Handbook of Thermodynamic Tables and Charts* (Nova York: McGraw-Hill, 1976).

▶ A.3 ENTALPIA E ENERGIA DE GIBBS DE FORMAÇÃO A 298 K E 1 BAR

TABELA A.3.1 Compostos Orgânicos

Fórmula	Nome	Fase	$\Delta h^o_{f,298}$ [kJ/mol]	$\Delta g^o_{f,298}$ [kJ/mol]	Fonte
CH_2O	Formaldeído	G	−115,97	−109,99	1
CH_4	Metano	G	−74,81	−50,72	1
CH_4O	Metanol	L	−238,73	−166,34	1
CH_4O	Metanol	G	−200,66	−161,96	1
C_2H_2	Acetileno	G	226,88	209,24	1
C_2H_3N	Acetonitrila	L	53,17	98,93	1
C_2H_3N	Acetonitrila	G	87,92	105,67	1
C_2H_4	Etileno	G	52,26	68,15	1
$C_2H_4Cl_2$	1,1-Dicloroetano	L	−160,86	−76,20	1
$C_2H_4Cl_2$	1,1-Dicloroetano	G	−130,00	−73,14	1
C_2H_4O	Acetaldeído	G	−166,47	−133,39	1
C_2H_4O	Óxido de etileno	L	−77,46	−11,43	1
C_2H_4O	Óxido de etileno	G	−52,67	−13,10	1
$C_2H_4O_2$	Ácido acético	L	−484,41	−389,62	1
$C_2H_4O_2$	Ácido acético	G	−435,13	−376,94	1
C_2H_6	Etano	G	−84,68	−32,84	1
C_2H_6O	Etanol	L	−277,17	−174,25	1

(*Continua*)

TABELA A.3.1 Compostos Orgânicos (*continuação*)

Fórmula	Nome	Fase	$\Delta h^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	$\Delta g^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	Fonte
C_2H_6O	Etanol	G	−234,96	−168,39	1
C_3H_6	Propileno	G	20,43	62,76	1
C_3H_6O	Acetona	L	−248,28	−155,50	1
C_2H_6O	Acetona	G	−217,71	−153,15	1
C_3H_6O	Óxido de propileno	L	−120,75	−26,75	1
C_3H_6O	Óxido de propileno	G	−92,82	−25,79	1
C_3H_8	Propano	G	−103,85	−23,49	1
C_3H_8O	1-Propanol	L	−304,76	−170,78	1
C_3H_8O	1-Propanol	G	−257,70	−163,08	1
C_4H_6	1,3-Butadieno	L	85,41	149,68	1
C_4H_6	1,3-Butadieno	G	110,24	150,77	1
C_4H_8	1-Buteno	G	−0,13	71,34	1
C_4H_8	*cis*-2-Buteno	G	−6,99	65,90	1
C_4H_8	*trans*-2-Buteno	G	−11,18	63,01	1
$C_4H_8O_2$	Acetato de etila	L	−479,35	−332,93	1
$C_4H_8O_2$	Acetato de etila	G	−443,21	−327,62	1
C_4H_{10}	*n*-Butano	L	−147,75	−15,07	1
C_4H_{10}	*n*-Butano	G	−126,23	−17,17	1
C_4H_{10}	Isobutano	L	−158,55	−21,98	1
C_4H_{10}	Isobutano	G	−134,61	−20,89	1
$C_4H_{10}O$	*n*-Butanol	L	−326,03	−161,19	1
$C_4H_{10}O$	*n*-Butanol	G	−274,61	−150,77	1
C_5H_{10}	1-Penteno	L	−46,72	78,25	1
C_5H_{10}	1-Penteno	G	−20,93	79,17	1
C_5H_{12}	*n*-Pentano	L	−173,33	−9,46	1
C_5H_{12}	*n*-Pentano	G	−146,54	−8,37	1
C_6H_6	Benzeno	L	49,07	124,34	1
C_6H_6	Benzeno	G	82,98	129,75	1
C_6H_6O	Fenol	S	−165,13	−50,45	1
C_6H_6O	Fenol	G	−96,42	−32,91	1
C_6H_7N	Anilina	L	31,11	149,18	1
C_6H_7N	Anilina	G	86,92	166,80	1
C_6H_{12}	Cicloexano	L	−156,34	26,89	1
C_6H_{12}	Cicloexano	G	−123,22	31,78	1
C_6H_{12}	1-Hexeno	L	−72,43	83,44	1
C_6H_{12}	1-Hexeno	G	−41,70	87,50	1
C_6H_{14}	*n*-Hexano	L	−198,96	−4,35	1
C_6H_{14}	*n*-Hexano	G	−167,30	−0,25	1
C_7H_8	Tolueno	L	12,02	113,84	1
C_7H_8	Tolueno	G	50,03	122,09	1
C_7H_{14}	1-Hepteno	L	−98,01	88,84	1
C_7H_{14}	1-Hepteno	G	−62,34	95,88	1
C_7H_{16}	*n*-Heptano	L	−224,54	1,00	1
C_7H_{16}	*n*-Heptano	G	−187,90	8,00	1
C_8H_{10}	*o*-Xileno	L	−24,45	110,53	1
C_8H_{10}	*o*-Xileno	G	19,01	122,17	1
C_8H_{10}	*m*-Xileno	L	−25,41	107,73	1
C_8H_{10}	*m*-Xileno	G	17,25	118,95	1
C_8H_{10}	*p*-Xileno	L	−24,45	110,03	1
C_8H_{10}	*p*-Xileno	G	17,96	121,21	1
C_8H_{10}	Etilbenzeno	L	−12,48	119,78	1
C_8H_{10}	Etilbenzeno	G	29,81	130,67	1
C_8H_{16}	1-Octeno	L	−123,59	94,16	1
C_8H_{16}	1-Octeno	G	−82,98	104,29	1
C_8H_{18}	*n*-Octano	L	−250,12	6,49	1
C_8H_{18}	*n*-Octano	G	−208,59	16,41	1
C_9H_{20}	*n*-Nonano	L	−275,66	11,76	1
C_9H_{20}	*n*-Nonano	G	−229,19	24,83	1

(*Continua*)

TABELA A.3.1 Compostos Orgânicos (*continuação*)

Fórmula	Nome	Fase	$\Delta h^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	$\Delta g^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	Fonte
$C_{10}H_8$	Naftaleno	S	78,13	201,18	1
$C_{10}H_8$	Naftaleno	G	151,06	223,74	1
$C_{10}H_{22}$	*n*-Decano	L	−301,24	17,25	1
$C_{10}H_{22}$	*n*-Decano	G	−249,83	33,24	1

Fontes:
1. Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum e Gerard C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* (Nova York: Wiley, 1969).

TABELA A.3.2 Compostos Inorgânicos

Fórmula	Nome	Fase	$\Delta h^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	$\Delta g^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	Fonte
BCl_3	Tricloreto de boro	G	−402,96	−387,96	2
B_2H_6	Diborana	G	35,61	86,77	2
BN	Nitreto de boro	S	−254,387	−228,501	2
B_2O_3	Óxido de boro	S	−1271,94	−1192,8	2
CCl_3F	Triclorofluormetano	G	−284,70	−245,51	1
CF_4	Tetrafluoreto de carbono	G	−975,52	−889,03	1
C_2F_6	Hexafluoretano	G	−1343,06	−1257,3	2
$CHCl_3$	Clorofórmio	L	−132,30	−71,89	1
$CHCl_3$	Clorofórmio	G	−101,32	−68,58	1
CHN	Cianeto de hidrogênio	G	130,63	120,20	1
CO	Monóxido de carbono	G	−110,53	−137,17	2
CO_2	Dióxido de carbono	G	−393,51	−394,36	2
CS_2	Dissulfeto de carbono	G	116,94	66,82	2
CaS	Sulfeto de cálcio	S	−473,2	−468,178	2
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio	S	−1434,11	−1321,68	2
CaO	Óxido de cálcio	S	−635,09	−603,51	2
CuCl	Cloreto de cobre	S	−155,65	−138,66	2
CuO	Monóxido de cobre	S	−156,06	−128,29	2
Cu_2O	Óxido de dicobre	S	−170,71	−147,88	2
CuS	Sulfeto de cobre	S	−53,1	−53,47	2
$CuSO_4$	Sulfato de cobre	S	−771,36	−662,08	2
Fe_3C	Carbeto de triferro	S	25,104	20,029	2
Fe_2O_3	Hematita	S	−824,25	−742,29	2
Fe_2O_4	Magnetita	S	−1118,38	−1015,23	2
HBr	Brometo de hidrogênio	G	−36,38	−53,45	2
HCl	Cloreto de hidrogênio	G	−92,312	−95,29	2
HF	Fluoreto de hidrogênio	G	−272,55	−274,65	2
HNO_3	Ácido nítrico	G	−134,31	−73,96	2
H_2O	Água	L	−285,83	−237,14	2
H_2O	Água	G	−241,82	−228,57	2
H_2S	Sulfeto de hidrogênio	G	−20,5	−33,33	2
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	L	−813,99	−689,89	2
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	G	−735,13	−653,37	2
NH_3	Amônia	G	−46,11	−16,45	2
N_2O	Óxido nitroso	G	82,05	104,17	2
NO	Óxido nítrico	G	90,29	86,6	2
NO_2	Dióxido de nitrogênio	G	33,1	51,26	2
N_2O_4	Tetraóxido de dinitrogênio	L	−19,564	97,51	2
N_2O_4	Tetraóxido de dinitrogênio	G	9,079	97,79	2
NaCl	Cloreto de sódio	S	−411,12	−384,02	2
NaF	Fluoreto de sódio	S	−573,48	−545,08	2
NaOH	Hidróxido de sódio	S	−425,93	−379,73	2
NaOH	Hidróxido de sódio	G	−197,49	−200,19	2
O	Oxigênio	G	249,17	231,74	2
PH_3	Fosfina	G	5,57	13,59	2
TaN	Nitreto de tântalo	S	−252,3	−226,58	2

(*Continua*)

TABELA A.3.2 Compostos Inorgânicos *(continuação)*

Fórmula	Nome	Fase	$\Delta h^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	$\Delta g^{\circ}_{f,298}$ [kJ/mol]	Fonte
TiC	Carbeto de titânio	S	−184,5	−180,84	2
TiN	Nitreto de titânio	S	−337,86	−309,16	2
SiC	Carbeto de silício	S	−73,22	−70,85	2
$SiCl_2$	Diclorosilileno	G	−168,61	−180,36	2
$SiCl_4$	Tetracloreto de silício	G	−662,75	−622,76	2
SiF_4	Tetrafluoreto de silício	G	−1614,94	−1572,7	2
$SiCl_3H$	Triclorosilano	G	−496,22	−464,9	3
$SiCl_2H_2$	Diclorosilano	G	−320,49	−294,9	3
SiH_3Cl	Clorosilano	G	−141,838	−119,29	3
SiH_4	Silano	G	34,31	56,82	2
Si_3N_4	Nitreto de silício	S	−744,75	−647,34	2
SiO_2	Dióxido de silício, trigonal	S	−910,86	−856,44	2
SiO_2	Dióxido de silício, hexagonal	S	−906,34	−757,11	2
SiO_2	Dióxido de silício, cristobalita	S	−902,53	−716,46	2
SiO_2	Dióxido de silício	L	−935,34	−551,67	2
SF_6	Hexafluoreto de enxofre	G	−1220,47	−1116,5	2
SO_2	Dióxido de enxofre	G	−296,813	−300,1	2
SO_3	Trióxido de enxofre	G	−395,77	−371,02	2
WF_6	Hexafluoreto de tungstênio	G	−1721,72	−1632,29	2
ZnO	Óxido de zinco	S	−350,46	−320,48	2
ZnS	Sulfeto de zinco, wurtzita	S	−191,84	−190,14	2
ZnS	Sulfeto de zinco, esfalerita	S	−205,18	−200,4	2
$ZnSO_4$	Sulfato de zinco	S	−982,8	−871,45	2

Fontes:
1. Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum e Gerard C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* (Nova York: Wiley, 1969).
2. Ihsan Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3.ª ed. (vol. I e II) (Nova York: VCH, 1995).
3. M. W. Chase et al., *JANAF Thermochemical Tables*, 3.ª ed. (Washington, DC: American Chemical Society); (Nova York: National Bureau of Standards, 1986).

APÊNDICE B

Tabelas de Vapor

- TABELA B.1: ÁGUA SATURADA: TABELA DE TEMPERATURA
- TABELA B.2: ÁGUA SATURADA: TABELA DE PRESSÃO
- TABELA B.3: ÁGUA SATURADA: SÓLIDO-VAPOR
- TABELA B.4: VAPOR D'ÁGUA SUPERAQUECIDO
- TABELA B.5: ÁGUA LÍQUIDA SUB-RESFRIADA

Símbolos Usados nas Tabelas de Vapor

T	Temperatura	°C
P	Pressão	kPa ou MPa
$\hat{v}$	Volume específico	m^3/kg
$\hat{u}$	Energia interna específica	kJ/kg
$\hat{h}$	Entalpia específica	kJ/kg
$\hat{s}$	Entropia específica	kJ/kg K

Subscritos

l	Líquido em equilíbrio com vapor
s	Sólido em equilíbrio com vapor
v	Vapor em equilíbrio com sólido ou com líquido
lv	Mudança por evaporação
sv	Mudança por sublimação

Fonte: Nova York: Wiley J. H. Keenan, F. G. Keys, P. G. Hill e J. G. Moore, *Steam Tables* (1969) como usadas por G. J. Van Wylen, R. E. Sonntag e C. Borgnakke, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 4.ª ed. (Nova York: Wiley, 1994).

TABELA B.1 Água Saturada: Tabela de Temperatura

T °C	P kPa, MPa	$\hat{v}_l$ m³/kg	$\hat{v}_v$ m³/kg	$\hat{u}_l$ kJ/kg	$\Delta\hat{u}_{lv}$ kJ/kg	$\hat{u}_v$ kJ/kg	$\hat{h}_l$ kJ/kg	$\Delta\hat{h}_{lv}$ kJ/kg	$\hat{h}_v$ kJ/kg	$\hat{s}_l$ kJ/kg K	$\Delta\hat{s}_{lv}$ kJ/kg K	$\hat{s}_v$ kJ/kg K
0,01	0,6113	0,001000	206,132	0,00	2375,3	2375,3	0,00	2501,3	2501,3	0,0000	9,1562	9,1562
5	0,8721	0,001000	147,118	20,97	2361,3	2382,2	20,98	2489,6	2510,5	0,0761	8,9496	9,0257
10	1,2276	0,001000	106,377	41,99	2347,2	2389,2	41,99	2477,7	2519,7	0,1510	8,7498	8,9007
15	1,7051	0,001001	77,925	62,98	2333,1	2396,0	62,98	2465,9	2528,9	0,2245	8,5569	8,7813
20	2,3385	0,001002	57,790	83,94	2319,0	2402,9	83,94	2454,1	2538,1	0,2966	8,3706	8,6671
25	3,1691	0,001003	43,359	104,86	2304,9	2409,8	104,87	2442,3	2547,2	0,3673	8,1905	8,5579
30	4,2461	0,001004	32,893	125,77	2290,8	2416,6	125,77	2430,5	2556,2	0,4369	8,0164	8,4533
35	5,6280	0,001006	25,216	146,65	2276,7	2423,4	146,66	2418,6	2565,3	0,5052	7,8478	8,3530
40	7,3837	0,001008	19,523	167,53	2262,6	2430,1	167,54	2406,7	2574,3	0,5724	7,6845	8,2569
45	9,5934	0,001010	15,258	188,41	2248,4	2436,8	188,42	2394,8	2583,2	0,6386	7,5261	8,1647
50	12,350	0,001012	12,032	209,30	2234,2	2443,5	209,31	2382,7	2592,1	0,7037	7,3725	8,0762
55	15,758	0,001015	9,568	230,19	2219,9	2450,1	230,20	2370,7	2600,9	0,7679	7,2234	7,9912
60	19,941	0,001017	7,671	251,09	2205,5	2456,6	251,11	2358,5	2609,6	0,8311	7,0784	7,9095
65	25,033	0,001020	6,197	272,00	2191,1	2463,1	272,03	2346,2	2618,2	0,8934	6,9375	7,8309
70	31,188	0,001023	5,042	292,93	2176,6	2469,5	292,96	2333,8	2626,8	0,9548	6,8004	7,7552
75	38,578	0,001026	4,131	313,87	2162,0	2475,9	313,91	2321,4	2635,3	1,0154	6,6670	7,6824
80	47,390	0,001029	3,407	334,84	2147,4	2482,2	334,88	2308,8	2643,7	1,0752	6,5369	7,6121
85	57,834	0,001032	2,828	355,82	2132,6	2488,4	355,88	2296,0	2651,9	1,1342	6,4102	7,5444
90	70,139	0,001036	2,361	376,82	2117,7	2494,5	376,90	2283,2	2660,1	1,1924	6,2866	7,4790
95	84,554	0,001040	1,982	397,86	2102,7	2500,6	397,94	2270,2	2668,1	1,2500	6,1659	7,4158
100	0,10135	0,001044	1,6729	418,91	2087,6	2506,5	419,02	2257,0	2676,0	1,3068	6,0480	7,3548
105	0,12082	0,001047	1,4194	440,00	2072,3	2512,3	440,13	2243,7	2683,8	1,3629	5,9328	7,2958
110	0,14328	0,001052	1,2102	461,12	2057,0	2518,1	461,27	2230,2	2691,5	1,4184	5,8202	7,2386
115	0,16906	0,001056	1,0366	482,28	2041,4	2523,7	482,46	2216,5	2699,0	1,4733	5,7100	7,1832
120	0,19853	0,001060	0,8919	503,48	2025,8	2529,2	503,69	2202,6	2706,3	1,5275	5,6020	7,1295
125	0,2321	0,001065	0,77059	524,72	2009,9	2534,6	524,96	2188,5	2713,5	1,5812	5,4962	7,0774
130	0,2701	0,001070	0,66850	546,00	1993,9	2539,9	546,29	2174,2	2720,5	1,6343	5,3925	7,0269
135	0,3130	0,001075	0,58217	567,34	1977,7	2545,0	567,67	2159,6	2727,3	1,6869	5,2907	6,9777
140	0,3613	0,001080	0,50885	588,72	1961,3	2550,0	589,11	2144,8	2733,9	1,7390	5,1908	6,9298
145	0,4154	0,001085	0,44632	610,16	1944,7	2554,9	610,61	2129,6	2740,3	1,7906	5,0926	6,8832
150	0,4759	0,001090	0,39278	631,66	1927,9	2559,5	632,18	2114,3	2746,4	1,8417	4,9960	6,8378
155	0,5431	0,001096	0,34676	653,23	1910,8	2564,0	653,82	2098,6	2752,4	1,8924	4,9010	6,7934
160	0,6178	0,001102	0,30706	674,85	1893,5	2568,4	675,53	2082,6	2758,1	1,9426	4,8075	6,7501
165	0,7005	0,001108	0,27269	696,55	1876,0	2572,5	697,32	2066,2	2763,5	1,9924	4,7153	6,7078
170	0,7917	0,001114	0,24283	718,31	1858,1	2576,5	719,20	2049,5	2768,7	2,0418	4,6244	6,6663

(*Continua*)

TABELA B.1 Continuação

175	0,8920	0,001121	0,21680	740,16	1840,0	2580,2	741,16	2032,4	2773,6	2,0909	4,5347	6,6256
180	1,0022	0,001127	0,19405	762,08	1821,6	2583,7	763,21	2015,0	2778,2	2,1395	4,4461	6,5857
185	1,1227	0,001134	0,17409	784,08	1802,9	2587,0	785,36	1997,1	2782,4	2,1878	4,3586	6,5464
190	1,2544	0,001141	0,15654	806,17	1783,8	2590,0	807,61	1978,8	2786,4	2,2358	4,2720	6,5078
195	1,3978	0,001149	0,14105	828,36	1764,4	2592,8	829,96	1960,0	2790,0	2,2835	4,1863	6,4697
200	1,5538	0,001156	0,12736	850,64	1744,7	2595,3	852,43	1940,7	2793,2	2,3308	4,1014	6,4322
205	1,7230	0,001164	0,11521	873,02	1724,5	2597,5	875,03	1921,0	2796,0	2,3779	4,0172	6,3951
210	1,9063	0,001173	0,10441	895,51	1703,9	2599,4	897,75	1900,7	2798,5	2,4247	3,9337	6,3584
215	2,1042	0,001181	0,09479	918,12	1682,9	2601,1	920,61	1879,9	2800,5	2,4713	3,8507	6,3221
220	2,3178	0,001190	0,08619	940,85	1661,5	2602,3	943,61	1858,5	2802,1	2,5177	3,7683	6,2860
225	2,5477	0,001199	0,07849	963,72	1639,6	2603,3	966,77	1836,5	2803,3	2,5639	3,6863	6,2502
230	2,7949	0,001209	0,07158	986,72	1617,2	2603,9	990,10	1813,8	2803,9	2,6099	3,6047	6,2146
235	3,0601	0,001219	0,06536	1009,88	1594,2	2604,1	1013,61	1790,5	2804,1	2,6557	3,5233	6,1791
240	3,3442	0,001229	0,05976	1033,19	1570,8	2603,9	1037,31	1766,5	2803,8	2,7015	3,4422	6,1436
245	3,6482	0,001240	0,05470	1056,69	1546,7	2603,4	1061,21	1741,7	2802,9	2,7471	3,3612	6,1083
250	3,9730	0,001251	0,05013	1080,37	1522,0	2602,4	1085,34	1716,2	2801,5	2,7927	3,2802	6,0729
255	4,3195	0,001263	0,04598	1104,26	1496,7	2600,9	1109,72	1689,8	2799,5	2,8382	3,1992	6,0374
260	4,6886	0,001276	0,04220	1128,37	1470,6	2599,0	1134,35	1662,5	2796,9	2,8837	3,1181	6,0018
265	5,0813	0,001289	0,03877	1152,72	1443,9	2596,6	1159,27	1634,3	2793,6	2,9293	3,0368	5,9661
270	5,4987	0,001302	0,03564	1177,33	1416,3	2593,7	1184,49	1605,2	2789,7	2,9750	2,9551	5,9301
275	5,9418	0,001317	0,03279	1202,23	1387,9	2590,2	1210,05	1574,9	2785,0	3,0208	2,8730	5,8937
280	6,4117	0,001332	0,03017	1227,43	1358,7	2586,1	1235,97	1543,6	2779,5	3,0667	2,7903	5,8570
285	6,9094	0,001348	0,02777	1252,98	1328,4	2581,4	1262,29	1511,0	2773,3	3,1129	2,7069	5,8198
290	7,4360	0,001366	0,02557	1278,89	1297,1	2576,0	1289,04	1477,1	2766,1	3,1593	2,6227	5,7821
295	7,9928	0,001384	0,02354	1305,21	1264,7	2569,9	1316,27	1441,8	2758,0	3,2061	2,5375	5,7436
300	8,5810	0,001404	0,02167	1331,97	1231,0	2563,0	1344,01	1404,9	2748,9	3,2533	2,4511	5,7044
305	9,2018	0,001425	0,01995	1359,22	1195,9	2555,2	1372,33	1366,4	2738,7	3,3009	2,3633	5,6642
310	9,8566	0,001447	0,01835	1387,03	1159,4	2546,4	1401,29	1326,0	2727,3	3,3492	2,2737	5,6229
315	10,547	0,001472	0,01687	1415,44	1121,1	2536,6	1430,97	1283,5	2714,4	3,3981	2,1821	5,5803
320	11,274	0,001499	0,01549	1444,55	1080,9	2525,5	1461,45	1238,6	2700,1	3,4479	2,0882	5,5361
330	12,845	0,001561	0,012996	1505,24	993,7	2498,9	1525,29	1140,6	2665,8	3,5506	1,8909	5,4416
340	14,586	0,001638	0,010797	1570,26	894,3	2464,5	1594,15	1027,9	2622,0	3,6593	1,6763	5,3356
350	16,514	0,001740	0,008813	1641,81	776,6	2418,4	1670,54	893,4	2563,9	3,7776	1,4336	5,2111
360	18,651	0,001892	0,006945	1725,19	626,3	2351,5	1760,48	720,5	2481,0	3,9146	1,1379	5,0525
370	21,028	0,002213	0,004926	1843,84	384,7	2228,5	1890,37	441,8	2332,1	4,1104	0,6868	4,7972
374,14	22,089	0,003155	0,003155	2029,58	0	2029,6	2099,26	0	2099,3	4,4297	0	4,4297

TABELA B.2 Água Saturada: Tabela de Pressão

P kPa, MPa	T °C	$\hat{v}_l$ m³/kg	$\hat{v}_v$ m³/kg	$\hat{u}_l$ kJ/kg	$\Delta\hat{u}_{lv}$ kJ/kg	$\hat{u}_v$ kJ/kg	$\hat{h}_l$ kJ/kg	$\Delta\hat{h}_{lv}$ kJ/kg	$\hat{h}_v$ kJ/kg	$\hat{s}_l$ kJ/kg K	$\Delta\hat{s}_{lv}$ kJ/kg K	$\hat{s}_v$ kJ/kg K
0.6113	0.01	0.001000	206.132	0	2375.3	2375.3	0.00	2501.3	2501.3	0	9.1562	9.1562
1.0	6.98	0.001000	129.208	29.29	2355.7	2385.0	29.29	2484.9	2514.2	0.1059	8.8697	8.9756
1.5	13.03	0.001001	87.980	54.70	2338.6	2393.3	54.70	2470.6	2525.3	0.1956	8.6322	8.8278
2.0	17.50	0.001001	67.004	73.47	2326.0	2399.5	73.47	2460.0	2533.5	0.2607	8.4629	8.7236
2.5	21.08	0.001002	54.254	88.47	2315.9	2404.4	88.47	2451.6	2540.0	0.3120	8.3311	8.6431
3.0	24.08	0.001003	45.665	101.03	2307.5	2408.5	101.03	2444.5	2545.5	0.3545	8.2231	8.5775
4.0	28.96	0.001004	34.800	121.44	2293.7	2415.2	121.44	2432.9	2554.4	0.4226	8.0520	8.4746
5.0	32.88	0.001005	28.193	137.79	2282.7	2420.5	137.79	2423.7	2561.4	0.4763	7.9187	8.3950
7.5	40.29	0.001008	19.238	168.76	2261.7	2430.5	168.77	2406.0	2574.8	0.5763	7.6751	8.2514
10.0	45.81	0.001010	14.674	191.79	2246.1	2437.9	191.81	2392.8	2584.6	0.6492	7.5010	8.1501
15.0	53.97	0.001014	10.022	225.90	2222.8	2448.7	225.91	2373.1	2599.1	0.7548	7.2536	8.0084
20.0	60.06	0.001017	7.649	251.35	2205.4	2456.7	251.38	2358.3	2609.7	0.8319	7.0766	7.9085
25.0	64.97	0.001020	6.204	271.88	2191.2	2463.1	271.90	2346.3	2618.2	0.8930	6.9383	7.8313
30.0	69.10	0.001022	5.229	289.18	2179.2	2468.4	289.21	2336.1	2625.3	0.9439	6.8247	7.7686
40.0	75.87	0.001026	3.993	317.51	2159.5	2477.0	317.55	2319.2	2636.7	1.0258	6.6441	7.6700
50.0	81.33	0.001030	3.240	340.42	2143.4	2483.8	340.47	2305.4	2645.9	1.0910	6.5029	7.5939
75.0	91.77	0.001037	2.217	384.29	2112.4	2496.7	384.36	2278.6	2663.0	1.2129	6.2434	7.4563
0.100	99.62	0.001043	1.6940	417.33	2088.7	2506.1	417.44	2258.0	2675.5	1.3025	6.0568	7.3593
0.125	105.99	0.001048	1.3749	444.16	2069.3	2513.5	444.30	2241.1	2685.3	1.3739	5.9104	7.2843
0.150	111.37	0.001053	1.1593	466.92	2052.7	2519.6	467.08	2226.5	2693.5	1.4335	5.7897	7.2232
0.175	116.06	0.001057	1.0036	486.78	2038.1	2524.9	486.97	2213.6	2700.5	1.4848	5.6868	7.1717
0.200	120.23	0.001061	0.8857	504.47	2025.0	2529.5	504.68	2202.0	2706.6	1.5300	5.5970	7.1271
0.225	124.00	0.001064	0.7933	520.45	2013.1	2533.6	520.69	2191.3	2712.0	1.5705	5.5173	7.0878
0.250	127.43	0.001067	0.7187	535.08	2002.1	2537.2	535.34	2181.5	2716.9	1.6072	5.4455	7.0526
0.275	130.60	0.001070	0.6573	548.57	1992.0	2540.5	548.87	2172.4	2721.3	1.6407	5.3801	7.0208
0.300	133.55	0.001073	0.6058	561.13	1982.4	2543.6	561.45	2163.9	2725.3	1.6717	5.3201	6.9918
0.325	136.30	0.001076	0.5620	572.88	1973.5	2546.3	573.23	2155.8	2729.0	1.7005	5.2646	6.9651
0.350	138.88	0.001079	0.5243	583.93	1965.0	2548.9	584.31	2148.1	2732.4	1.7274	5.2130	6.9404
0.375	141.32	0.001081	0.4914	594.38	1956.9	2551.3	594.79	2140.8	2735.6	1.7527	5.1647	6.9174
0.40	143.63	0.001084	0.4625	604.29	1949.3	2553.6	604.73	2133.8	2738.5	1.7766	5.1193	6.8958
0.45	147.93	0.001088	0.4140	622.75	1934.9	2557.6	623.24	2120.7	2743.9	1.8206	5.0359	6.8565
0.50	151.86	0.001093	0.3749	639.66	1921.6	2561.2	640.21	2108.5	2748.7	1.8606	4.9606	6.8212
0.55	155.48	0.001097	0.3427	655.30	1909.2	2564.5	655.91	2097.0	2752.9	1.8972	4.8920	6.7892
0.60	158.85	0.001101	0.3157	669.88	1897.5	2567.4	670.54	2086.3	2756.8	1.9311	4.8289	6.7600
0.65	162.01	0.001104	0.2927	683.55	1886.5	2570.1	684.26	2076.0	2760.3	1.9627	4.7704	6.7330
0.70	164.97	0.001108	0.2729	696.43	1876.1	2572.5	697.20	2066.3	2763.5	1.9922	4.7158	6.7080

(*Continua*)

TABELA B.2 Continuação

0.75	167.77	0.001111	0.2556	708.62	1866.1	2574.7	709.45	2057.0	2766.4	2.0199	4.6647	6.6846
0.80	170.43	0.001115	0.2404	720.20	1856.6	2576.8	721.10	2048.0	2769.1	2.0461	4.6166	6.6627
0.85	172.96	0.001118	0.2270	731.25	1847.4	2578.7	732.20	2039.4	2771.6	2.0709	4.5711	6.6421
0.90	175.38	0.001121	0.2150	741.81	1838.7	2580.5	742.82	2031.1	2773.9	2.0946	4.5280	6.6225
0.95	177.69	0.001124	0.2042	751.94	1830.2	2582.1	753.00	2023.1	2776.1	2.1171	4.4869	6.6040
1.00	179.91	0.001127	0.19444	761.67	1822.0	2583.6	762.79	2015.3	2778.1	2.1386	4.4478	6.5864
1.10	184.09	0.001133	0.17753	780.08	1806.3	2586.4	781.32	2000.4	2781.7	2.1791	4.3744	6.5535
1.20	187.99	0.001139	0.16333	797.27	1791.6	2588.8	798.64	1986.2	2784.8	2.2165	4.3067	6.5233
1.30	191.64	0.001144	0.15125	813.42	1777.5	2590.9	814.91	1972.7	2787.6	2.2514	4.2438	6.4953
1.40	195.07	0.001149	0.14084	828.68	1764.1	2592.8	830.29	1959.7	2790.0	2.2842	4.1850	6.4692
1.50	198.32	0.001154	0.13177	843.14	1751.3	2594.5	844.87	1947.3	2792.1	2.3150	4.1298	6.4448
1.75	205.76	0.001166	0.11349	876.44	1721.4	2597.8	878.48	1918.0	2796.4	2.3851	4.0044	6.3895
2.00	212.42	0.001177	0.09963	906.42	1693.8	2600.3	908.77	1890.7	2799.5	2.4473	3.8935	6.3408
2.25	218.45	0.001187	0.08875	933.81	1668.2	2602.0	936.48	1865.2	2801.7	2.5034	3.7938	6.2971
2.50	223.99	0.001197	0.07998	959.09	1644.0	2603.1	962.09	1841.0	2803.1	2.5546	3.7028	6.2574
2.75	229.12	0.001207	0.07275	982.65	1621.2	2603.8	985.97	1817.9	2803.9	2.6018	3.6190	6.2208
3.00	233.90	0.001216	0.06668	1004.76	1599.3	2604.1	1008.41	1795.7	2804.1	2.6456	3.5412	6.1869
3.25	238.38	0.001226	0.06152	1025.62	1578.4	2604.0	1029.60	1774.4	2804.0	2.6866	3.4685	6.1551
3.50	242.60	0.001235	0.05707	1045.41	1558.3	2603.7	1049.73	1753.7	2803.4	2.7252	3.4000	6.1252
4.0	250.40	0.001252	0.049778	1082.28	1520.0	2602.3	1087.29	1714.1	2801.4	2.7963	3.2737	6.0700
5.0	263.99	0.001286	0.039441	1147.78	1449.3	2597.1	1154.21	1640.1	2794.3	2.9201	3.0532	5.9733
6.0	275.64	0.001319	0.032440	1205.41	1384.3	2589.7	1213.32	1571.0	2784.3	3.0266	2.8625	5.8891
7.0	285.88	0.001351	0.027370	1257.51	1323.0	2580.5	1266.97	1505.1	2772.1	3.1210	2.6922	5.8132
8.0	295.06	0.001384	0.023518	1305.54	1264.3	2569.8	1316.61	1441.3	2757.9	3.2067	2.5365	5.7431
9.0	303.40	0.001418	0.020484	1350.47	1207.3	2557.8	1363.23	1378.9	2742.1	3.2857	2.3915	5.6771
10.0	311.06	0.001452	0.018026	1393.00	1151.4	2544.4	1407.53	1317.1	2724.7	3.3595	2.2545	5.6140
11.0	318.15	0.001489	0.015987	1433.68	1096.1	2529.7	1450.05	1255.5	2705.6	3.4294	2.1233	5.5527
12.0	324.75	0.001527	0.014263	1472.92	1040.8	2513.7	1491.24	1193.6	2684.8	3.4961	1.9962	5.4923
13.0	330.93	0.001567	0.012780	1511.09	985.0	2496.1	1531.46	1130.8	2662.2	3.5604	1.8718	5.4323
14.0	336.75	0.001611	0.011485	1548.53	928.2	2476.8	1571.08	1066.5	2637.5	3.6231	1.7485	5.3716
15.0	342.24	0.001658	0.010338	1585.58	869.8	2455.4	1610.45	1000.0	2610.5	3.6847	1.6250	5.3097
16.0	347.43	0.001711	0.009306	1622.63	809.1	2431.7	1650.00	930.6	2580.6	3.7460	1.4995	5.2454
17.0	352.37	0.001770	0.008365	1660.16	744.8	2405.0	1690.25	856.9	2547.2	3.8078	1.3698	5.1776
18.0	357.06	0.001840	0.007490	1698.86	675.4	2374.3	1731.97	777.1	2509.1	3.8713	1.2330	5.1044
19.0	361.54	0.001924	0.006657	1739.87	598.2	2338.1	1776.43	688.1	2464.5	3.9387	1.0841	5.0227
20.0	365.81	0.002035	0.005834	1785.47	507.6	2293.1	1826.18	583.6	2409.7	4.0137	0.9132	4.9269

TABELA B.3 Água Saturada: Sólido–Vapor

T °C	P kPa	$\hat{v}_s(\times 10^3)$ m³/kg	$\hat{v}_v$ m³/kg	$\hat{u}_s$ kJ/kg	$\Delta\hat{u}_{sv}$ kJ/kg	$\hat{u}_v$ kJ/kg	$\hat{h}_s$ kJ/kg	$\Delta\hat{h}_{sv}$ kJ/kg	$\hat{h}_v$ kJ/kg	$\hat{s}_s$ kJ/kg K	$\Delta\hat{s}_{sv}$ kJ/kg K	$\hat{s}_v$ kJ/kg K
0,01	0,6113	1,0908	206,153	−333,40	2708,7	2375,3	−333,40	2834,7	2501,3	−1,2210	10,3772	9,1562
0	0,6108	1,0908	206,315	−333,42	2708,7	2375,3	−333,42	2834,8	2501,3	−1,2211	10,3776	9,1565
−2	0,5177	1,0905	241,663	−337,61	2710,2	2372,5	−337,61	2835,3	2497,6	−1,2369	10,4562	9,2193
−4	0,4376	1,0901	283,799	−341,78	2711,5	2369,8	−341,78	2835,7	2494,0	−1,2526	10,5358	9,2832
−6	0,3689	1,0898	334,139	−345,91	2712,9	2367,0	−345,91	2836,2	2490,3	−1,2683	10,6165	9,3482
−8	0,3102	1,0894	394,414	−350,02	2714,2	2364,2	−350,02	2836,6	2486,6	−1,2839	10,6982	9,4143
−10	0,2601	1,0891	466,757	−354,09	2715,5	2361,4	−354,09	2837,0	2482,9	−1,2995	10,7809	9,4815
−12	0,2176	1,0888	553,803	−358,14	2716,8	2358,7	−358,14	2837,3	2479,2	−1,3150	10,8648	9,5498
−14	0,1815	1,0884	658,824	−362,16	2718,0	2355,9	−362,16	2837,6	2475,5	−1,3306	10,9498	9,6192
−16	0,1510	1,0881	785,907	−366,14	2719,2	2353,1	−366,14	2837,9	2471,8	−1,3461	11,0359	9,6898
−18	0,12521	1,0878	940,183	−370,10	2720,4	2350,3	−370,10	2838,2	2468,1	−1,3617	11,1233	9,7616
−20	0,10355	1,0874	1128,113	−374,03	2721,6	2347,5	−374,03	2838,4	2464,3	−1,3772	11,2120	9,8348
−22	0,08535	1,0871	1357,864	−377,93	2722,7	2344,7	−377,93	2838,6	2460,6	−1,3928	11,3020	9,9093
−24	0,07012	1,0868	1639,753	−381,80	2723,7	2342,0	−381,80	2838,7	2456,9	−1,4083	11,3935	9,9852
−26	0,05741	1,0864	1986,776	−385,64	2724,8	2339,2	−385,64	2838,9	2453,2	−1,4239	11,4864	10,0625
−28	0,04684	1,0861	2415,201	−389,45	2725,8	2336,4	−389,45	2839,0	2449,5	−1,4394	11,5808	10,1413
−30	0,03810	1,0858	2945,228	−393,23	2726,8	2333,6	−393,23	2839,0	2445,8	−1,4550	11,6765	10,2215
−32	0,03090	1,0854	3601,823	−396,98	2727,8	2330,8	−396,98	2839,1	2442,1	−1,4705	11,7733	10,3028
−34	0,02499	1,0851	4416,253	−400,71	2728,7	2328,0	−400,71	2839,1	2438,4	−1,4860	11,8713	10,3853
−36	0,02016	1,0848	5430,116	−404,40	2729,6	2325,2	−404,40	2839,1	2434,7	−1,5014	11,9704	10,4690
−38	0,01618	1,0844	6707,022	−408,06	2730,5	2322,4	−408,06	2839,0	2431,0	−1,5168	12,0714	10,5546
−40	0,01286	1,0841	8366,396	−411,70	2731,3	2319,6	−411,70	2838,9	2427,2	−1,5321	12,1768	10,6447

TABELA B.4 Vapor d'Água Superaquecido

$P = 10$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	14,674	2437,9	2584,6	8,1501
50	14,869	2443,9	2592,6	8,1749
100	17,196	2515,5	2687,5	8,4479
150	19,513	2587,9	2783,0	8,6881
200	21,825	2661,3	2879,5	8,9037
250	24,136	2736,0	2977,3	9,1002
300	26,445	2812,1	3076,5	9,2812
400	31,063	2968,9	3279,5	9,6076
500	35,679	3132,3	3489,0	9,8977
600	40,295	3302,5	3705,4	10,1608
700	44,911	3479,6	3928,7	10,4028
800	49,526	3663,8	4159,1	10,6281
900	54,141	3855,0	4396,4	10,8395
1000	58,757	4053,0	4640,6	11,0392
1100	63,372	4257,5	4891,2	11,2287
1200	67,987	4467,9	5147,8	11,4090
1300	72,603	4683,7	5409,7	11,5810

$P = 50$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	3,240	2483,8	2645,9	7,5939
100	3,418	2511,6	2682,5	7,6947
150	3,889	2585,6	2780,1	7,9400
200	4,356	2659,8	2877,6	8,1579
250	4,821	2735,0	2976,0	8,3555
300	5,284	2811,3	3075,5	8,5372
400	6,209	2968,4	3278,9	8,8641
500	7,134	3131,9	3488,6	9,1545
600	8,058	3302,2	3705,1	9,4177
700	8,981	3479,5	3928,5	9,6599
800	9,904	3663,7	4158,9	9,8852
900	10,828	3854,9	4396,3	10,0967
1000	11,751	4052,9	4640,5	10,2964
1100	12,674	4257,4	4891,1	10,4858
1200	13,597	4467,8	5147,7	10,6662
1300	14,521	4683,6	5409,6	10,8382

$P = 100$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	1,6940	2506,1	2675,5	7,3593
100	1,6958	2506,6	2676,2	7,3614
150	1,9364	2582,7	2776,4	7,6133
200	2,1723	2658,0	2875,3	7,8342
250	2,4060	2733,7	2974,3	8,0332
300	2,6388	2810,4	3074,3	8,2157
400	3,1026	2967,8	3278,1	8,5434
500	3,5655	3131,5	3488,1	8,8341
600	4,0278	3301,9	3704,7	9,0975
700	4,4899	3479,2	3928,2	9,3398
800	4,9517	3663,5	4158,7	9,5652
900	5,4135	3854,8	4396,1	9,7767
1000	5,8753	4052,8	4640,3	9,9764
1100	6,3370	4257,3	4890,9	10,1658
1200	6,7986	4467,7	5147,6	10,3462
1300	7,2603	4683,5	5409,5	10,5182

$P = 200$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,88573	2529,5	2706,6	7,1271
150	0,95964	2576,9	2768,8	7,2795
200	1,08034	2654,4	2870,5	7,5066
250	1,19880	2731,2	2971,0	7,7085
300	1,31616	2808,6	3071,8	7,8926
400	1,54930	2966,7	3276,5	8,2217
500	1,78139	3130,7	3487,0	8,5132
600	2,01297	3301,4	3704,0	8,7769
700	2,24426	3478,8	3927,7	9,0194
800	2,47539	3663,2	4158,3	9,2450
900	2,70643	3854,5	4395,8	9,4565
1000	2,93740	4052,5	4640,0	9,6563
1100	3,16834	4257,0	4890,7	9,8458
1200	3,39927	4467,5	5147,3	10,0262
1300	3,63018	4683,2	5409,3	10,1982

$P = 300$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,60582	2543,6	2725,3	6,9918
150	0,63388	2570,8	2761,0	7,0778
200	0,71629	2650,7	2865,5	7,3115
250	0,79636	2728,7	2967,6	7,5165
300	0,87529	2806,7	3069,3	7,7022
400	1,03151	2965,5	3275,0	8,0329
500	1,18669	3130,0	3486,0	8,3250
600	1,34136	3300,8	3703,2	8,5892
700	1,49573	3478,4	3927,1	8,8319
800	1,64994	3662,9	4157,8	9,0575
900	1,80406	3854,2	4395,4	9,2691
1000	1,95812	4052,3	4639,7	9,4689
1100	2,11214	4256,8	4890,4	9,6585
1200	2,26614	4467,2	5147,1	9,8389
1300	2,42013	4683,0	5409,0	10,0109

$P = 400$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,46246	2553,6	2738,5	6,8958
150	0,47084	2564,5	2752,8	6,9299
200	0,53422	2646,8	2860,5	7,1706
250	0,59512	2726,1	2964,2	7,3788
300	0,65484	2804,8	3066,7	7,5661
400	0,77262	2964,4	3273,4	7,8984
500	0,88934	3129,2	3484,9	8,1912
600	1,00555	3300,2	3702,4	8,4557
700	1,12147	3477,9	3926,5	8,6987
800	1,23722	3662,5	4157,4	8,9244
900	1,35288	3853,9	4395,1	9,1361
1000	1,46847	4052,0	4639,4	9,3360
1100	1,58404	4256,5	4890,1	9,5255
1200	1,69958	4467,0	5146,8	9,7059
1300	1,81511	4682,8	5408,8	9,8780

(*Continua*)

TABELA B.4 Continuação

$P = 500$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,37489	2561,2	2748,7	6,8212
200	0,42492	2642,9	2855,4	7,0592
250	0,47436	2723,5	2960,7	7,2708
300	0,52256	2802,9	3064,2	7,4598
350	0,57012	2882,6	3167,6	7,6328
400	0,61728	2963,2	3271,8	7,7937
500	0,71093	3128,4	3483,8	8,0872
600	0,80406	3299,6	3701,7	8,3521
700	0,89691	3477,5	3926,0	8,5952
800	0,98959	3662,2	4157,0	8,8211
900	1,08217	3853,6	4394,7	9,0329
1000	1,17469	4051,8	4639,1	9,2328
1100	1,26718	4256,3	4889,9	9,4224
1200	1,35964	4466,8	5146,6	9,6028
1300	1,45210	4682,5	5408,6	9,7749

$P = 600$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,31567	2567,4	2756,8	6,7600
200	0,35202	2638,9	2850,1	6,9665
250	0,39383	2720,9	2957,2	7,1816
300	0,43437	2801,0	3061,6	7,3723
350	0,47424	2881,1	3165,7	7,5463
400	0,51372	2962,0	3270,2	7,7078
500	0,59199	3127,6	3482,7	8,0020
600	0,66974	3299,1	3700,9	8,2673
700	0,74720	3477,1	3925,4	8,5107
800	0,82450	3661,8	4156,5	8,7367
900	0,90169	3853,3	4394,4	8,9485
1000	0,97883	4051,5	4638,8	9,1484
1100	1,05594	4256,1	4889,6	9,3381
1200	1,13302	4466,5	5146,3	9,5185
1300	1,21009	4682,3	5408,3	9,6906

$P = 800$ kPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,24043	2576,8	2769,1	6,6627
200	0,26080	2630,6	2839,2	6,8158
250	0,29314	2715,5	2950,0	7,0384
300	0,32411	2797,1	3056,4	7,2327
350	0,35439	2878,2	3161,7	7,4088
400	0,38426	2959,7	3267,1	7,5715
500	0,44331	3125,9	3480,6	7,8672
600	0,50184	3297,9	3699,4	8,1332
700	0,56007	3476,2	3924,3	8,3770
800	0,61813	3661,1	4155,7	8,6033
900	0,67610	3852,8	4393,6	8,8153
1000	0,73401	4051,0	4638,2	9,0153
1100	0,79188	4255,6	4889,1	9,2049
1200	0,84974	4466,1	5145,8	9,3854
1300	0,90758	4681,8	5407,9	9,5575

$P = 1$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,19444	2583,6	2778,1	6,5864
200	0,20596	2621,9	2827,9	6,6939
250	0,23268	2709,9	2942,6	6,9246
300	0,25794	2793,2	3051,2	7,1228
350	0,28247	2875,2	3157,7	7,3010
400	0,30659	2957,3	3263,9	7,4650
500	0,35411	3124,3	3478,4	7,7621
600	0,40109	3296,8	3697,9	8,0289
700	0,44779	3475,4	3923,1	8,2731
800	0,49432	3660,5	4154,8	8,4996
900	0,54075	3852,2	4392,9	8,7118
1000	0,58712	4050,5	4637,6	8,9119
1100	0,63345	4255,1	4888,5	9,1016
1200	0,67977	4465,6	5145,4	9,2821
1300	0,72608	4681,3	5407,4	9,4542

$P = 1,2$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,16333	2588,8	2784,8	6,5233
200	0,16930	2612,7	2815,9	6,5898
250	0,19235	2704,2	2935,0	6,8293
300	0,21382	2789,2	3045,8	7,0316
350	0,23452	2872,2	3153,6	7,2120
400	0,25480	2954,9	3260,7	7,3773
500	0,29463	3122,7	3476,3	7,6758
600	0,33393	3295,6	3696,3	7,9434
700	0,37294	3474,5	3922,0	8,1881
800	0,41177	3659,8	4153,9	8,4149
900	0,45051	3851,6	4392,2	8,6272
1000	0,48919	4050,0	4637,0	8,8274
1100	0,52783	4254,6	4888,0	9,0171
1200	0,56646	4465,1	5144,9	9,1977
1300	0,60507	4680,9	5406,9	9,3698

$P = 1,4$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,14084	2592,8	2790,0	6,4692
200	0,14302	2603,1	2803,3	6,4975
250	0,16350	2698,3	2927,2	6,7467
300	0,18228	2785,2	3040,4	6,9533
350	0,20026	2869,1	3149,5	7,1359
400	0,21780	2952,5	3257,4	7,3025
500	0,25215	3121,1	3474,1	7,6026
600	0,28596	3294,4	3694,8	7,8710
700	0,31947	3473,6	3920,9	8,1160
800	0,35281	3659,1	4153,0	8,3431
900	0,38606	3851,0	4391,5	8,5555
1000	0,41924	4049,5	4636,4	8,7558
1100	0,45239	4254,1	4887,5	8,9456
1200	0,48552	4464,6	5144,4	9,1262
1300	0,51864	4680,4	5406,5	9,2983

(*Continua*)

TABELA B.4 Continuação

$P = 1{,}6$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,12380	2595,9	2794,0	6,4217
225	0,13287	2644,6	2857,2	6,5518
250	0,14184	2692,3	2919,2	6,6732
300	0,15862	2781,0	3034,8	6,8844
350	0,17456	2866,0	3145,4	7,0693
400	0,19005	2950,1	3254,2	7,2373
500	0,22029	3119,5	3471,9	7,5389
600	0,24998	3293,3	3693,2	7,8080
700	0,27937	3472,7	3919,7	8,0535
800	0,30859	3658,4	4152,1	8,2808
900	0,33772	3850,5	4390,8	8,4934
1000	0,36678	4049,0	4635,8	8,6938
1100	0,39581	4253,7	4887,0	8,8837
1200	0,42482	4464,2	5143,9	9,0642
1300	0,45382	4679,9	5406,0	9,2364

$P = 1{,}8$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,11042	2598,4	2797,1	6,3793
225	0,11673	2636,6	2846,7	6,4807
250	0,12497	2686,0	2911,0	6,6066
300	0,14021	2776,8	3029,2	6,8226
350	0,15457	2862,9	3141,2	7,0099
400	0,16847	2947,7	3250,9	7,1793
500	0,19550	3117,8	3469,7	7,4824
600	0,22199	3292,1	3691,7	7,7523
700	0,24818	3471,9	3918,6	7,9983
800	0,27420	3657,7	4151,3	8,2258
900	0,30012	3849,9	4390,1	8,4386
1000	0,32598	4048,4	4635,2	8,6390
1100	0,35180	4253,2	4886,4	8,8290
1200	0,37761	4463,7	5143,4	9,0096
1300	0,40340	4679,4	5405,6	9,1817

$P = 2$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,09963	2600,3	2799,5	6,3408
225	0,10377	2628,3	2835,8	6,4146
250	0,11144	2679,6	2902,5	6,5452
300	0,12547	2772,6	3023,5	6,7663
350	0,13857	2859,8	3137,0	6,9562
400	0,15120	2945,2	3247,6	7,1270
500	0,17568	3116,2	3467,6	7,4316
600	0,19960	3290,9	3690,1	7,7023
700	0,22323	3471,0	3917,5	7,9487
800	0,24668	3657,0	4150,4	8,1766
900	0,27004	3849,3	4389,4	8,3895
1000	0,29333	4047,9	4634,6	8,5900
1100	0,31659	4252,7	4885,9	8,7800
1200	0,33984	4463,2	5142,9	8,9606
1300	0,36306	4679,0	5405,1	9,1328

$P = 2{,}5$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,07998	2603,1	2803,1	6,2574
225	0,08027	2605,6	2806,3	6,2638
250	0,08700	2662,5	2880,1	6,4084
300	0,09890	2761,6	3008,8	6,6437
350	0,10976	2851,8	3126,2	6,8402
400	0,12010	2939,0	3239,3	7,0147
450	0,13014	3025,4	3350,8	7,1745
500	0,13998	3112,1	3462,0	7,3233
600	0,15930	3288,0	3686,2	7,5960
700	0,17832	3468,8	3914,6	7,8435
800	0,19716	3655,3	4148,2	8,0720
900	0,21590	3847,9	4387,6	8,2853
1000	0,23458	4046,7	4633,1	8,4860
1100	0,25322	4251,5	4884,6	8,6761
1200	0,27185	4462,1	5141,7	8,8569
1300	0,29046	4677,8	5404,0	9,0291

$P = 3$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,06668	2604,1	2804,1	6,1869
250	0,07058	2644,0	2855,8	6,2871
300	0,08114	2750,0	2993,5	6,5389
350	0,09053	2843,7	3115,3	6,7427
400	0,09936	2932,7	3230,8	6,9211
450	0,10787	3020,4	3344,0	7,0833
500	0,11619	3107,9	3456,5	7,2337
600	0,13243	3285,0	3682,3	7,5084
700	0,14838	3466,6	3911,7	7,7571
800	0,16414	3653,6	4146,0	7,9862
900	0,17980	3846,5	4385,9	8,1999
1000	0,19541	4045,4	4631,6	8,4009
1100	0,21098	4250,3	4883,3	8,5911
1200	0,22652	4460,9	5140,5	8,7719
1300	0,24206	4676,6	5402,8	8,9442

$P = 3{,}5$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,05707	2603,7	2803,4	6,1252
250	0,05873	2623,7	2829,2	6,1748
300	0,06842	2738,0	2977,5	6,4460
350	0,07678	2835,3	3104,0	6,6578
400	0,08453	2926,4	3222,2	6,8404
450	0,09196	3015,3	3337,2	7,0051
500	0,09918	3103,7	3450,9	7,1571
600	0,11324	3282,1	3678,4	7,4338
700	0,12699	3464,4	3908,8	7,6837
800	0,14056	3651,8	4143,8	7,9135
900	0,15402	3845,0	4384,1	8,1275
1000	0,16743	4044,1	4630,1	8,3288
1100	0,18080	4249,1	4881,9	8,5191
1200	0,19415	4459,8	5139,3	8,7000
1300	0,20749	4675,5	5401,7	8,8723

(*Continua*)

TABELA B.4 Continuação

$P = 4$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,04978	2602,3	2801,4	6,0700
275	0,05457	2667,9	2886,2	6,2284
300	0,05884	2725,3	2960,7	6,3614
350	0,06645	2826,6	3092,4	6,5820
400	0,07341	2919,9	3213,5	6,7689
450	0,08003	3010,1	3330,2	6,9362
500	0,08643	3099,5	3445,2	7,0900
600	0,09885	3279,1	3674,4	7,3688
700	0,11095	3462,1	3905,9	7,6198
800	0,12287	3650,1	4141,6	7,8502
900	0,13469	3843,6	4382,3	8,0647
1000	0,14645	4042,9	4628,7	8,2661
1100	0,15817	4248,0	4880,6	8,4566
1200	0,16987	4458,6	5138,1	8,6376
1300	0,18156	4674,3	5400,5	8,8099

$P = 4,5$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,04406	2600,0	2798,3	6,0198
275	0,04730	2650,3	2863,1	6,1401
300	0,05135	2712,0	2943,1	6,2827
350	0,05840	2817,8	3080,6	6,5130
400	0,06475	2913,3	3204,7	6,7046
450	0,07074	3004,9	3323,2	6,8745
500	0,07651	3095,2	3439,5	7,0300
600	0,08765	3276,0	3670,5	7,3109
700	0,09847	3459,9	3903,0	7,5631
800	0,10911	3648,4	4139,4	7,7942
900	0,11965	3842,1	4380,6	8,0091
1000	0,13013	4041,6	4627,2	8,2108
1100	0,14056	4246,8	4879,3	8,4014
1200	0,15098	4457,4	5136,9	8,5824
1300	0,16139	4673,1	5399,4	8,7548

$P = 5$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,03944	2597,1	2794,3	5,9733
275	0,04141	2631,2	2838,3	6,0543
300	0,04532	2697,9	2924,5	6,2083
350	0,05194	2808,7	3068,4	6,4492
400	0,05781	2906,6	3195,6	6,6458
450	0,06330	2999,6	3316,1	6,8185
500	0,06857	3090,9	3433,8	6,9758
600	0,07869	3273,0	3666,5	7,2588
700	0,08849	3457,7	3900,1	7,5122
800	0,09811	3646,6	4137,2	7,7440
900	0,10762	3840,7	4378,8	7,9593
1000	0,11707	4040,3	4625,7	8,1612
1100	0,12648	4245,6	4878,0	8,3519
1200	0,13587	4456,3	5135,7	8,5330
1300	0,14526	4672,0	5398,2	8,7055

$P = 6$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,03244	2589,7	2784,3	5,8891
300	0,03616	2667,2	2884,2	6,0673
350	0,04223	2789,6	3043,0	6,3334
400	0,04739	2892,8	3177,2	6,5407
450	0,05214	2988,9	3301,8	6,7192
500	0,05665	3082,2	3422,1	6,8802
550	0,06101	3174,6	3540,6	7,0287
600	0,06525	3266,9	3658,4	7,1676
700	0,07352	3453,2	3894,3	7,4234
800	0,08160	3643,1	4132,7	7,6566
900	0,08958	3837,8	4375,3	7,8727
1000	0,09749	4037,8	4622,7	8,0751
1100	0,10536	4243,3	4875,4	8,2661
1200	0,11321	4454,0	5133,3	8,4473
1300	0,12106	4669,6	5396,0	8,6199

$P = 7$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,02737	2580,5	2772,1	5,8132
300	0,02947	2632,1	2838,4	5,9304
350	0,03524	2769,3	3016,0	6,2282
400	0,03993	2878,6	3158,1	6,4477
450	0,04416	2077,9	3287,0	6,6326
500	0,04814	3073,3	3410,3	6,7974
550	0,05195	3167,2	3530,9	6,9486
600	0,05565	3260,7	3650,3	7,0894
700	0,06283	3448,6	3888,4	7,3476
800	0,06981	3639,6	4128,3	7,5822
900	0,07669	3835,0	4371,8	7,7991
1000	0,08350	4035,3	4619,8	8,0020
1100	0,09027	4240,9	4872,8	8,1933
1200	0,09703	4451,7	5130,9	8,3747
1300	0,10377	4667,3	5393,7	8,5472

$P = 8$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,02352	2569,8	2757,9	5,7431
300	0,02426	2590,9	2785,0	5,7905
350	0,02995	2747,7	2987,3	6,1300
400	0,03432	2863,8	3138,3	6,3633
450	0,03817	2966,7	3272,0	6,5550
500	0,04175	3064,3	3398,3	6,7239
550	0,04516	3159,8	3521,0	6,8778
600	0,04845	3254,4	3642,0	7,0205
700	0,05481	3444,0	3882,5	7,2812
800	0,06097	3636,1	4123,8	7,5173
900	0,06702	3832,1	4368,3	7,7350
1000	0,07301	4032,8	4616,9	7,9384
1100	0,07896	4238,6	4870,3	8,1299
1200	0,08489	4449,4	5128,5	8,3115
1300	0,09080	4665,0	5391,5	8,4842

(*Continua*)

TABELA B.4 Continuação

$P = 9$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,02048	2557,8	2742,1	5,6771
325	0,02327	2646,5	2855,9	5,8711
350	0,02580	2724,4	2956,5	6,0361
400	0,02993	2848,4	3117,8	6,2853
450	0,03350	2955,1	3256,6	6,4843
500	0,03677	3055,1	3386,1	6,6575
550	0,03987	3152,2	3511,0	6,8141
600	0,04285	3248,1	3633,7	6,9588
650	0,04574	3343,7	3755,3	7,0943
700	0,04857	3439,4	3876,5	7,2221
800	0,05409	3632,5	4119,4	7,4597
900	0,05950	3829,2	4364,7	7,6782
1000	0,06485	4030,3	4613,9	7,8821
1100	0,07016	4236,3	4867,7	8,0739
1200	0,07544	4447,2	5126,2	8,2556
1300	0,08072	4662,7	5389,2	8,4283

$P = 10$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,01803	2544,4	2724,7	5,6140
325	0,01986	2610,4	2809,0	5,7568
350	0,02242	2699,2	2923,4	5,9442
400	0,02641	2832,4	3096,5	6,2119
450	0,02975	2943,3	3240,8	6,4189
500	0,03279	3045,8	3373,6	6,5965
550	0,03564	3144,5	3500,9	6,7561
600	0,03837	3241,7	3625,3	6,9028
650	0,04101	3338,2	3748,3	7,0397
700	0,04358	3434,7	3870,5	7,1687
800	0,04859	3629,0	4114,9	7,4077
900	0,05349	3826,3	4361,2	7,6272
1000	0,05832	4027,8	4611,0	7,8315
1100	0,06312	4234,0	4865,1	8,0236
1200	0,06789	4444,9	5123,8	8,2054
1300	0,07265	4660,4	5387,0	8,3783

$P = 12,5$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,01350	2505,1	2673,8	5,4623
350	0,01613	2624,6	2826,2	5,7117
400	0,02000	2789,3	3039,3	6,0416
450	0,02299	2912,4	3199,8	6,2718
500	0,02560	3021,7	3341,7	6,4617
550	0,02801	3124,9	3475,1	6,6289
600	0,03029	3225,4	3604,0	6,7810
650	0,03248	3324,4	3730,4	6,9218
700	0,03460	3422,9	3855,4	7,0536
800	0,03869	3620,0	4103,7	7,2965
900	0,04267	3819,1	4352,5	7,5181
1000	0,04658	4021,6	4603,8	7,7237
1100	0,05045	4228,2	4858,8	7,9165
1200	0,05430	4439,3	5118,0	8,0987
1300	0,05813	4654,8	5381,4	8,2717

$P = 15$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,010338	2455,4	2610,5	5,3097
350	0,011470	2520,4	2692,4	5,4420
400	0,015649	2740,7	2975,4	5,8810
450	0,018446	2879,5	3156,2	6,1403
500	0,020800	2996,5	3308,5	6,3442
550	0,022927	3104,7	3448,6	6,5198
600	0,024911	3208,6	3582,3	6,6775
650	0,026797	3310,4	3712,3	6,8223
700	0,028612	3410,9	3840,1	6,9572
800	0,032096	3611,0	4092,4	7,2040
900	0,035457	3811,9	4343,8	7,4279
1000	0,038748	4015,4	4596,6	7,6347
1100	0,042001	4222,6	4852,6	7,8282
1200	0,045233	4433,8	5112,3	8,0108
1300	0,048455	4649,1	5375,9	8,1839

$P = 17,5$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,0079204	2390,2	2528,8	5,1418
400	0,0124477	2685,0	2902,8	5,7212
450	0,0151740	2844,2	3109,7	6,0182
500	0,0173585	2970,3	3274,0	6,2382
550	0,0192877	3083,8	3421,4	6,4229
600	0,0210640	3191,5	3560,1	6,5866
650	0,0227372	3296,0	3693,9	6,7356
700	0,0243365	3398,8	3824,7	6,8736
800	0,0273849	3601,9	4081,1	7,1245
900	0,0303071	3804,7	4335,1	7,3507
1000	0,0331580	4009,3	4589,5	7,5588
1100	0,0359695	4216,9	4846,4	7,7530
1200	0,0387605	4428,3	5106,6	7,9359
1300	0,0415417	4643,5	5370,5	8,1093

$P = 20$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
sat	0,0058342	2293,1	2409,7	4,9269
400	0,0099423	2619,2	2818,1	5,5539
450	0,0126953	2806,2	3060,1	5,9016
500	0,0147683	2942,8	3238,2	6,1400
550	0,0165553	3062,3	3393,5	6,3347
600	0,0181781	3174,0	3537,6	6,5048
650	0,0196929	3281,5	3675,3	6,6582
700	0,0211311	3386,5	3809,1	6,7993
800	0,0238532	3592,7	4069,8	7,0544
900	0,0264463	3797,4	4326,4	7,2830
1000	0,0289666	4003,1	4582,5	7,4925
1100	0,0314471	4211,3	4840,2	7,6874
1200	0,0339071	4422,8	5101,0	7,8706
1300	0,0363574	4638,0	5365,1	8,0441

(*Continua*)

TABELA B.4 Continuação

$P = 25$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
375	0,001973	1798,6	1847,9	4,0319
400	0,006004	2430,1	2580,2	5,1418
450	0,009162	2720,7	2949,7	5,6743
500	0,011124	2884,3	3162,4	5,9592
550	0,012724	3017,5	3335,6	6,1764
600	0,014138	3137,9	3491,4	6,3602
650	0,015433	3251,6	3637,5	6,5229
700	0,016647	3361,4	3777,6	6,6707
800	0,018913	3574,3	4047,1	6,9345
900	0,021045	3783,0	4309,1	7,1679
1000	0,023102	3990,9	4568,5	7,3801
1100	0,025119	4200,2	4828,2	7,5765
1200	0,027115	4412,0	5089,9	7,7604
1300	0,029101	4626,9	5354,4	7,9342

$P = 30$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
375	0,001789	1737,8	1791,4	3,9303
400	0,002790	2067,3	2151,0	4,4728
450	0,006735	2619,3	2821,4	5,4423
500	0,008679	2820,7	3081,0	5,7904
550	0,010168	2970,3	3275,4	6,0342
600	0,011446	3100,5	3443,9	6,2330
650	0,012596	3221,0	3598,9	6,4057
700	0,013661	3335,8	3745,7	6,5606
800	0,015623	3555,6	4024,3	6,8332
900	0,017448	3768,5	4291,9	7,0717
1000	0,019196	3978,8	4554,7	7,2867
1100	0,020903	4189,2	4816,3	7,4845
1200	0,022589	4401,3	5079,0	7,6691
1300	0,024266	4616,0	5344,0	7,8432

$P = 35$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
375	0,001700	1702,9	1762,4	3,8721
400	0,002100	1914,0	1987,5	4,2124
450	0,004962	2498,7	2672,4	5,1962
500	0,006927	2751,9	2994,3	5,6281
550	0,008345	2920,9	3213,0	5,9025
600	0,009527	3062,0	3395,5	6,1178
650	0,010575	3189,8	3559,9	6,3010
700	0,011533	3309,9	3713,5	6,4631
800	0,013278	3536,8	4001,5	6,7450
900	0,014883	3754,0	4274,9	6,9886
1000	0,016410	3966,7	4541,1	7,2063
1100	0,017895	4178,3	4804,6	7,4056
1200	0,019360	4390,7	5068,4	7,5910
1300	0,020815	4605,1	5333,6	7,7652

$P = 40$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
375	0,0016406	1677,1	1742,7	3,8289
400	0,0019017	1854,5	1930,8	4,1134
450	0,0036931	2365,1	2512,8	4,9459
500	0,0056225	2678,4	2903,3	5,4699
600	0,0080943	3022,6	3346,4	6,0113
700	0,0099415	3283,6	3681,3	6,3750
800	0,0115228	3517,9	3978,8	6,6662
900	0,0129626	3739,4	4257,9	6,9150
1000	0,0143238	3954,6	4527,6	7,1356
1100	0,0156426	4167,4	4793,1	7,3364
1200	0,0169403	4380,1	5057,7	7,5224
1300	0,0182292	4594,3	5323,5	7,6969

$P = 50$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
375	0,0015593	1638,6	1716,5	3,7638
400	0,0017309	1788,0	1874,6	4,0030
450	0,0024862	2159,6	2283,9	4,5883
500	0,0038924	2525,5	2720,1	5,1725
600	0,0061123	2942,0	3247,6	5,8177
700	0,0077274	3230,5	3616,9	6,2189
800	0,0090761	3479,8	3933,6	6,5290
900	0,0102831	3710,3	4224,4	6,7882
1000	0,0114113	3930,5	4501,1	7,0146
1100	0,0124966	4145,7	4770,6	7,2183
1200	0,0135606	4359,1	5037,2	7,4058
1300	0,0146159	4572,8	5303,6	7,5807

$P = 60$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
375	0,0015027	1609,3	1699,5	3,7140
400	0,0016335	1745,3	1843,4	3,9317
450	0,0020850	2053,9	2179,0	4,4119
500	0,0029557	2390,5	2567,9	4,9320
600	0,0048345	2861,1	3151,2	5,6451
700	0,0062719	3177,3	3553,6	6,0824
800	0,0074588	3441,6	3889,1	6,4110
900	0,0085083	3681,0	4191,5	6,6805
1000	0,0094800	3906,4	4475,2	6,9126
1100	0,0104091	4124,1	4748,6	7,1194
1200	0,0113167	4338,2	5017,2	7,3082
1300	0,0122155	4551,4	5284,3	7,4837

TABELA B.5 Água Líquida Sub-resfriada

$P = 5$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
0	0,0009977	0,03	5,02	0,0001
20	0,0009995	83,64	88,64	0,2955
40	0,0010056	166,93	171,95	0,5705
60	0,0010149	250,21	255,28	0,8284
80	0,0010268	333,69	338,83	1,0719
100	0,0010410	417,50	422,71	1,3030
120	0,0010576	501,79	507,07	1,5232
140	0,0010768	586,74	592,13	1,7342
160	0,0010988	672,61	678,10	1,9374
180	0,0011240	759,62	765,24	2,1341
200	0,0011530	848,08	853,85	2,3254
220	0,0011866	938,43	944,36	2,5128
240	0,0012264	1031,34	1037,47	2,6978
260	0,0012748	1127,92	1134,30	2,8829

$P = 10$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
0	0,0009952	0,10	10,05	0,0003
20	0,0009972	83,35	93,32	0,2945
40	0,0010034	166,33	176,36	0,5685
60	0,0010127	249,34	259,47	0,8258
80	0,0010245	332,56	342,81	1,0687
100	0,0010385	416,09	426,48	1,2992
120	0,0010549	500,07	510,61	1,5188
140	0,0010737	584,67	595,40	1,7291
160	0,0010953	670,11	681,07	1,9316
180	0,0011199	756,63	767,83	2,1274
200	0,0011480	844,49	855,97	2,3178
220	0,0011805	934,07	945 88	2,5038
240	0,0012187	1025,94	1038 13	2,6872
260	0,0012645	1121,03	1133,68	2,8698
280	0,0013216	1220,90	1234,11	3,0547
300	0,0013972	1328,34	1342,31	3,2468

$P = 15$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
0	0,0009928	0,15	15,04	0,0004
20	0,0009950	83,05	97,97	0,2934
40	0,0010013	165,73	180,75	0,5665
60	0,0010105	248,49	263,65	0,8231
80	0,0010222	331,46	346,79	1,0655
100	0,0010361	414,72	430,26	1,2954
120	0,0010522	498,39	514,17	1,5144
140	0,0010707	582,64	598,70	1,7241
160	0,0010918	667,69	684,07	1,9259
180	0,0011159	753,74	770,48	2,1209
200	0,0011433	841,04	858,18	2,3103
220	0,0011748	929,89	947,52	2,4952
240	0,0012114	1020,82	1038,99	2,6770
260	0,0012550	1114,59	1133,41	2,8575
280	0,0013084	1212,47	1232,09	3,0392
300	0,0013770	1316,58	1337,23	3,2259
320	0,0014724	1431,05	1453,13	3,4246
340	0,0016311	1567,42	1591,88	3,6545

$P = 20$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
0	0,0009904	0,20	20,00	0,0004
20	0,0009928	82,75	102,61	0,2922
40	0,0009992	165,15	185,14	0,5646
60	0,0010084	247,66	267,82	0,8205
80	0,0010199	330,38	350,78	1,0623
100	0,0010337	413,37	434,04	1,2917
120	0,0010496	496,75	517,74	1,5101
140	0,0010678	580,67	602,03	1,7192
160	0,0010885	665,34	687,11	1,9203
180	0,0011120	750,94	773,18	2,1146
200	0,0011387	837,70	860,47	2,3031
220	0,0011693	925,89	949,27	2,4869
240	0,0012046	1015,94	1040,04	2,6673
260	0,0012462	1108,53	1133,45	2,8459
280	0,0012965	1204 69	1230,62	3,0248
300	0,0013596	1306,10	1333,29	3,2071
320	0,0014437	1415,66	1444,53	3,3978
340	0,0015683	1539,64	1571,01	3,6074
360	0,0018226	1702,78	1739,23	3,8770

$P = 30$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
0	0,0009856	0,25	29,82	0,0001
20	0,0009886	82,16	111,82	0,2898
40	0,0009951	164,01	193,87	0,5606
60	0,0010042	246,03	276 16	0,8153
80	0,0010156	328,28	358,75	1,0561
100	0,0010290	410,76	441,63	1,2844
120	0,0010445	493,58	524,91	1,5017
140	0,0010621	576,86	608,73	1,7097
160	0,0010821	660,81	693,27	1,9095
180	0,0011047	745,57	778,71	2,1024
200	0,0011302	831,34	865,24	2,2892
220	0,0011590	918,32	953,09	2,4710
240	0,0011920	1006,84	1042,60	2,6489
260	0,0012303	1097,38	1134,29	2,8242
280	0,0012755	1190,69	1228,96	2,9985
300	0,0013304	1287,89	1327,80	3,1740
320	0,0013997	1390,64	1432,63	3,3538
340	0,0014919	1501,71	1546,47	3,5425
360	0,0016265	1626,57	1675,36	3,7492
380	0,0018691	1781,35	1837,43	4,0010

$P = 50$ MPa

T °C	$\hat{v}$ m³/kg	$\hat{u}$ kJ/kg	$\hat{h}$ kJ/kg	$\hat{s}$ kJ/kg K
0	0,0009766	0,20	49,03	−0,0014
20	0,0009804	80,98	130,00	0,2847
40	0,0009872	161,84	211,20	0,5526
60	0,0009962	242,96	292,77	0,8051
80	0,0010073	324,32	374,68	1,0439
100	0,0010201	405,86	456,87	1,2703
120	0,0010348	487,63	539,37	1,4857
140	0,0010515	569,76	622,33	1,6915
160	0,0010703	652,39	705,91	1,8890
180	0,0010912	735,68	790,24	2,0793
200	0,0011146	819,73	875,46	2,2634
220	0,0011408	904,67	961,71	2,4419
240	0,0011702	990,69	1049,20	2,6158
260	0,0012034	1078,06	1138,23	2,7860
280	0,0012415	1167,19	1229,26	2,9536
300	0,0012860	1258,66	1322,95	3,1200
320	0,0013388	1353,23	1420,17	3,2867
340	0,0014032	1451,91	1522,07	3,4556
360	0,0014838	1555,97	1630,16	3,6290
380	0,0015883	1667,13	1746,54	3,8100

APÊNDICE C

Tabelas da Correlação Generalizada de Lee-Kesler[1]

TABELA C.1 Valores para $z^{(0)}$

T_r	P_r 0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	0,0029	0,0072	0,0145	0,0217	0,0290	0,0724	0,1447	0,1737	0,2026	0,2315	0,2604	0,2892	0,3181
0,35	0,0026	0,0065	0,0130	0,0196	0,0261	0,0652	0,1303	0,1564	0,1824	0,2084	0,2344	0,2604	0,2863
0,4	0,0024	0,0060	0,0119	0,0179	0,0239	0,0596	0,1191	0,1429	0,1667	0,1904	0,2142	0,2379	0,2616
0,45	0,0022	0,0055	0,0110	0,0166	0,0221	0,0552	0,1102	0,1322	0,1542	0,1762	0,1981	0,2200	0,2420
0,5	0,0021	0,0052	0,0103	0,0155	0,0207	0,0516	0,1031	0,1236	0,1441	0,1647	0,1851	0,2056	0,2261
0,55	0,9804	0,0049	0,0098	0,0146	0,0195	0,0487	0,0972	0,1166	0,1360	0,1553	0,1746	0,1939	0,2131
0,6	0,9849	0,9614	0,0093	0,0139	0,0186	0,0463	0,0925	0,1109	0,1293	0,1476	0,1660	0,1842	0,2025
0,65	0,9881	0,9697	0,9377	0,0134	0,0178	0,0445	0,0887	0,1063	0,1239	0,1415	0,1590	0,1765	0,1939
0,7	0,9904	0,9757	0,9504	0,9238	0,8958	0,0430	0,0857	0,1027	0,1197	0,1366	0,1535	0,1703	0,1871
0,75	0,9922	0,9802	0,9598	0,9386	0,9165	0,0420	0,0836	0,1001	0,1166	0,1330	0,1493	0,1656	0,1819
0,8	0,9935	0,9837	0,9669	0,9497	0,9319	0,8093	0,0823	0,0985	0,1147	0,1307	0,1467	0,1626	0,1784
0,85	0,9946	0,9864	0,9725	0,9582	0,9436	0,8465	0,0823	0,0983	0,1143	0,1301	0,1458	0,1614	0,1769
0,9	0,9954	0,9885	0,9768	0,9649	0,9528	0,8739	0,7019	0,1006	0,1164	0,1321	0,1476	0,1630	0,1783
0,93	0,9959	0,9896	0,9790	0,9683	0,9573	0,8871	0,7420	0,6635	0,1204	0,1359	0,1512	0,1664	0,1814
0,95	0,9961	0,9902	0,9803	0,9703	0,9600	0,8948	0,7637	0,6967	0,6107	0,1410	0,1557	0,1705	0,1852
0,97	0,9963	0,9908	0,9815	0,9721	0,9625	0,9018	0,7825	0,7240	0,6538	0,5580	0,1648	0,1779	0,1916
0,98	0,9965	0,9911	0,9821	0,9730	0,9637	0,9051	0,7910	0,7360	0,6714	0,5887	0,1748	0,1844	0,1966
0,99	0,9966	0,9914	0,9826	0,9738	0,9648	0,9082	0,7990	0,7471	0,6873	0,6138	0,5070	0,1959	0,2041
1	0,9967	0,9916	0,9832	0,9746	0,9659	0,9112	0,8065	0,7574	0,7017	0,6353	0,5477	0,2918	0,2167
1,01	0,9968	0,9919	0,9837	0,9754	0,9669	0,9141	0,8136	0,7671	0,7149	0,6542	0,5785	0,4648	0,2486
1,02	0,9969	0,9921	0,9842	0,9761	0,9679	0,9168	0,8204	0,7761	0,7271	0,6710	0,6038	0,5146	0,3597
1,03	0,9969	0,9924	0,9846	0,9768	0,9689	0,9194	0,8267	0,7846	0,7383	0,6863	0,6256	0,5501	0,4439
1,05	0,9971	0,9928	0,9855	0,9781	0,9707	0,9243	0,8385	0,8002	0,7586	0,7130	0,6618	0,6026	0,5312
1,1	0,9975	0,9937	0,9874	0,9811	0,9747	0,9350	0,8634	0,8323	0,7996	0,7649	0,7278	0,6880	0,6449
1,15	0,9978	0,9945	0,9891	0,9835	0,9780	0,9438	0,8833	0,8576	0,8309	0,8032	0,7744	0,7443	0,7129
1,2	0,9981	0,9952	0,9904	0,9856	0,9808	0,9511	0,8994	0,8779	0,8557	0,8330	0,8097	0,7858	0,7613
1,3	0,9985	0,9963	0,9926	0,9889	0,9852	0,9626	0,9240	0,9083	0,8924	0,8764	0,8602	0,8438	0,8275
1,4	0,9988	0,9971	0,9942	0,9913	0,9884	0,9710	0,9416	0,9298	0,9180	0,9062	0,8945	0,8827	0,8710
1,5	0,9991	0,9977	0,9954	0,9932	0,9909	0,9772	0,9546	0,9456	0,9367	0,9278	0,9190	0,9103	0,9018
1,6	0,9993	0,9982	0,9964	0,9946	0,9928	0,9820	0,9644	0,9575	0,9507	0,9439	0,9373	0,9308	0,9243
1,7	0,9994	0,9986	0,9971	0,9957	0,9943	0,9858	0,9721	0,9667	0,9614	0,9563	0,9512	0,9463	0,9414
1,8	0,9995	0,9989	0,9977	0,9966	0,9955	0,9888	0,9780	0,9739	0,9698	0,9659	0,9620	0,9583	0,9546
1,9	0,9996	0,9991	0,9982	0,9973	0,9964	0,9912	0,9828	0,9796	0,9765	0,9735	0,9706	0,9678	0,9650
2	0,9997	0,9993	0,9986	0,9979	0,9972	0,9931	0,9866	0,9842	0,9819	0,9796	0,9774	0,9754	0,9734
2,25	0,9999	0,9996	0,9993	0,9989	0,9986	0,9965	0,9935	0,9924	0,9913	0,9904	0,9895	0,9887	0,9879
2,5	0,9999	0,9999	0,9997	0,9996	0,9994	0,9987	0,9977	0,9975	0,9972	0,9971	0,9970	0,9969	0,9969
2,75	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0001	1,0005	1,0008	1,0011	1,0014	1,0018	1,0022	1,0027
3	1,0000	1,0001	1,0002	1,0003	1,0004	1,0011	1,0024	1,0030	1,0036	1,0043	1,0050	1,0057	1,0065
3,5	1,0001	1,0002	1,0004	1,0006	1,0008	1,0022	1,0045	1,0055	1,0065	1,0075	1,0086	1,0097	1,0108
4	1,0001	1,0003	1,0005	1,0008	1,0010	1,0027	1,0055	1,0066	1,0078	1,0090	1,0102	1,0115	1,0127
5	1,0001	1,0003	1,0006	1,0009	1,0012	1,0030	1,0060	1,0073	1,0085	1,0098	1,0111	1,0124	1,0137

[1]Tal como calculado pelo programa deste livro.

TABELA C.1 Continuação

T_r	P_r 1,2	1,3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	0,3470	0,3758	0,4047	0,4335	0,5055	0,5775	0,7213	0,8648	1,1512	1,4366	2,1463	2,8507
0,35	0,3123	0,3382	0,3642	0,3901	0,4549	0,5195	0,6487	0,7775	1,0344	1,2902	1,9251	2,5539
0,4	0,2853	0,3090	0,3327	0,3563	0,4154	0,4744	0,5921	0,7095	0,9433	1,1758	1,7519	2,3211
0,45	0,2638	0,2857	0,3076	0,3294	0,3840	0,4384	0,5470	0,6551	0,8704	1,0841	1,6128	2,1338
0,5	0,2465	0,2669	0,2873	0,3077	0,3585	0,4092	0,5103	0,6110	0,8110	1,0094	1,4989	1,9801
0,55	0,2323	0,2515	0,2707	0,2899	0,3377	0,3853	0,4803	0,5747	0,7620	0,9475	1,4042	1,8520
0,6	0,2207	0,2390	0,2571	0,2753	0,3206	0,3657	0,4554	0,5446	0,7213	0,8959	1,3247	1,7440
0,65	0,2113	0,2287	0,2461	0,2634	0,3065	0,3495	0,4349	0,5197	0,6872	0,8526	1,2573	1,6519
0,7	0,2038	0,2205	0,2372	0,2538	0,2952	0,3364	0,4181	0,4991	0,6588	0,8161	1,1999	1,5729
0,75	0,1981	0,2142	0,2303	0,2464	0,2863	0,3260	0,4046	0,4823	0,6352	0,7854	1,1508	1,5047
0,8	0,1942	0,2099	0,2255	0,2411	0,2798	0,3182	0,3942	0,4690	0,6160	0,7598	1,1087	1,4456
0,85	0,1924	0,2077	0,2230	0,2382	0,2759	0,3132	0,3868	0,4591	0,6007	0,7388	1,0727	1,3943
0,9	0,1935	0,2085	0,2235	0,2383	0,2751	0,3114	0,3828	0,4527	0,5892	0,7220	1,0421	1,3496
0,93	0,1963	0,2112	0,2259	0,2405	0,2766	0,3122	0,3822	0,4507	0,5841	0,7138	1,0261	1,3257
0,95	0,1998	0,2144	0,2288	0,2432	0,2787	0,3138	0,3827	0,4501	0,5815	0,7092	1,0164	1,3108
0,97	0,2055	0,2195	0,2334	0,2474	0,2821	0,3164	0,3841	0,4504	0,5796	0,7052	1,0073	1,2968
0,98	0,2097	0,2231	0,2366	0,2503	0,2843	0,3182	0,3851	0,4508	0,5789	0,7035	1,0030	1,2901
0,99	0,2154	0,2278	0,2407	0,2538	0,2871	0,3204	0,3864	0,4514	0,5784	0,7018	0,9989	1,2835
1	0,2237	0,2342	0,2459	0,2583	0,2904	0,3229	0,3880	0,4522	0,5780	0,7004	0,9949	1,2772
1,01	0,2370	0,2432	0,2529	0,2640	0,2944	0,3260	0,3899	0,4533	0,5778	0,6991	0,9912	1,2710
1,02	0,2629	0,2568	0,2624	0,2715	0,2993	0,3297	0,3921	0,4547	0,5778	0,6980	0,9875	1,2650
1,03	0,3168	0,2793	0,2760	0,2813	0,3053	0,3340	0,3948	0,4563	0,5780	0,6970	0,9841	1,2592
1,05	0,4437	0,3630	0,3246	0,3131	0,3219	0,3452	0,4014	0,4604	0,5790	0,6956	0,9776	1,2481
1,1	0,5984	0,5492	0,5003	0,4580	0,4026	0,3953	0,4277	0,4770	0,5851	0,6950	0,9639	1,2232
1,15	0,6803	0,6468	0,6129	0,5798	0,5116	0,4760	0,4718	0,5042	0,5972	0,6987	0,9538	1,2021
1,2	0,7363	0,7110	0,6856	0,6605	0,6029	0,5605	0,5295	0,5425	0,6155	0,7069	0,9471	1,1844
1,3	0,8111	0,7947	0,7784	0,7624	0,7243	0,6908	0,6467	0,6344	0,6681	0,7358	0,9427	1,1580
1,4	0,8595	0,8480	0,8367	0,8256	0,7992	0,7753	0,7387	0,7202	0,7299	0,7761	0,9486	1,1419
1,5	0,8933	0,8850	0,8768	0,8689	0,8499	0,8328	0,8052	0,7887	0,7884	0,8200	0,9619	1,1339
1,6	0,9180	0,9119	0,9059	0,9000	0,8863	0,8738	0,8537	0,8410	0,8386	0,8617	0,9795	1,1320
1,7	0,9367	0,9321	0,9277	0,9234	0,9133	0,9043	0,8899	0,8809	0,8798	0,8984	0,9986	1,1343
1,8	0,9511	0,9477	0,9444	0,9413	0,9339	0,9275	0,9176	0,9118	0,9129	0,9297	1,0174	1,1391
1,9	0,9624	0,9599	0,9575	0,9552	0,9500	0,9456	0,9391	0,9359	0,9396	0,9557	1,0348	1,1452
2	0,9715	0,9697	0,9680	0,9664	0,9628	0,9599	0,9561	0,9550	0,9611	0,9772	1,0503	1,1516
2,25	0,9873	0,9867	0,9861	0,9857	0,9849	0,9846	0,9854	0,9880	0,9986	1,0157	1,0805	1,1661
2,5	0,9970	0,9971	0,9973	0,9976	0,9984	0,9996	1,0031	1,0080	1,0215	1,0395	1,1003	1,1763
2,75	1,0033	1,0038	1,0045	1,0051	1,0070	1,0092	1,0143	1,0205	1,0357	1,0543	1,1125	1,1823
3	1,0074	1,0082	1,0091	1,0101	1,0126	1,0153	1,0215	1,0284	1,0446	1,0635	1,1196	1,1848
3,5	1,0120	1,0131	1,0143	1,0156	1,0187	1,0221	1,0292	1,0368	1,0537	1,0723	1,1249	1,1834
4	1,0140	1,0153	1,0166	1,0179	1,0214	1,0249	1,0323	1,0401	1,0567	1,0747	1,1239	1,1773
5	1,0150	1,0163	1,0176	1,0190	1,0224	1,0259	1,0331	1,0405	1,0559	1,0722	1,1153	1,1611

TABELA C.2 Valores para z[1]

T_r	P_r 0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	−0,0008	−0,0020	−0,0040	−0,0061	−0,0081	−0,0202	−0,0403	−0,0484	−0,0564	−0,0645	−0,0725	−0,0806	−0,0886
0,35	−0,0009	−0,0023	−0,0046	−0,0069	−0,0093	−0,0231	−0,0462	−0,0554	−0,0646	−0,0738	−0,0830	−0,0921	−0,1013
0,4	−0,0010	−0,0024	−0,0048	−0,0071	−0,0095	−0,0238	−0,0475	−0,0570	−0,0664	−0,0758	−0,0852	−0,0946	−0,1040
0,45	−0,0009	−0,0023	−0,0047	−0,0070	−0,0094	−0,0234	−0,0467	−0,0560	−0,0652	−0,0745	−0,0837	−0,0929	−0,1021
0,5	−0,0009	−0,0023	−0,0045	−0,0068	−0,0090	−0,0226	−0,0450	−0,0539	−0,0628	−0,0716	−0,0805	−0,0893	−0,0981
0,55	−0,0314	−0,0022	−0,0043	−0,0065	−0,0086	−0,0215	−0,0428	−0,0513	−0,0598	−0,0682	−0,0766	−0,0849	−0,0932
0,6	−0,0205	−0,0543	−0,0041	−0,0062	−0,0082	−0,0204	−0,0406	−0,0487	−0,0566	−0,0646	−0,0725	−0,0803	−0,0882
0,65	−0,0137	−0,0357	−0,0772	−0,0059	−0,0078	−0,0194	−0,0385	−0,0461	−0,0536	−0,0611	−0,0685	−0,0759	−0,0833
0,7	−0,0093	−0,0240	−0,0507	−0,0809	−0,1161	−0,0185	−0,0366	−0,0438	−0,0509	−0,0579	−0,0649	−0,0718	−0,0787
0,75	−0,0064	−0,0163	−0,0339	−0,0531	−0,0744	−0,0178	−0,0350	−0,0417	−0,0484	−0,0550	−0,0616	−0,0681	−0,0745
0,8	−0,0044	−0,0111	−0,0228	−0,0353	−0,0487	−0,1650	−0,0337	−0,0401	−0,0464	−0,0526	−0,0588	−0,0648	−0,0708
0,85	−0,0029	−0,0075	−0,0152	−0,0234	−0,0319	−0,0963	−0,0331	−0,0391	−0,0451	−0,0509	−0,0566	−0,0622	−0,0677
0,9	−0,0019	−0,0049	−0,0099	−0,0151	−0,0205	−0,0577	−0,1777	−0,0396	−0,0451	−0,0503	−0,0554	−0,0604	−0,0653
0,93	−0,0015	−0,0037	−0,0075	−0,0114	−0,0154	−0,0420	−0,1088	−0,1662	−0,0469	−0,0514	−0,0558	−0,0602	−0,0645
0,95	−0,0012	−0,0031	−0,0062	−0,0093	−0,0126	−0,0336	−0,0805	−0,1110	−0,1747	−0,0540	−0,0572	−0,0607	−0,0642
0,97	−0,0010	−0,0025	−0,0050	−0,0075	−0,0101	−0,0264	−0,0594	−0,0770	−0,1023	−0,1647	−0,0616	−0,0623	−0,0643
0,98	−0,0009	−0,0022	−0,0044	−0,0067	−0,0090	−0,0233	−0,0507	−0,0641	−0,0812	−0,1100	−0,0690	−0,0641	−0,0644
0,99	−0,0008	−0,0020	−0,0039	−0,0059	−0,0079	−0,0203	−0,0429	−0,0531	−0,0646	−0,0796	−0,1143	−0,0680	−0,0641
1	−0,0007	−0,0017	−0,0034	−0,0052	−0,0069	−0,0176	−0,0360	−0,0435	−0,0511	−0,0588	−0,0665	−0,0789	−0,0607
1,01	−0,0006	−0,0015	−0,0030	−0,0045	−0,0060	−0,0151	−0,0297	−0,0351	−0,0398	−0,0429	−0,0421	−0,0223	0,0082
1,02	−0,0005	−0,0013	−0,0026	−0,0039	−0,0051	−0,0127	−0,0241	−0,0277	−0,0301	−0,0303	−0,0256	−0,0062	0,0895
1,03	−0,0004	−0,0011	−0,0022	−0,0033	−0,0043	−0,0105	−0,0190	−0,0211	−0,0217	−0,0198	−0,0130	0,0053	0,0588
1,05	−0,0003	−0,0007	−0,0015	−0,0022	−0,0029	−0,0066	−0,0100	−0,0097	−0,0078	−0,0032	0,0056	0,0220	0,0528
1,1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0012	0,0066	0,0106	0,0161	0,0236	0,0338	0,0476	0,0659
1,15	0,0002	0,0005	0,0011	0,0017	0,0023	0,0068	0,0177	0,0237	0,0309	0,0396	0,0500	0,0625	0,0772
1,2	0,0004	0,0009	0,0019	0,0029	0,0040	0,0108	0,0254	0,0326	0,0407	0,0499	0,0603	0,0719	0,0848
1,3	0,0006	0,0015	0,0030	0,0045	0,0061	0,0159	0,0345	0,0429	0,0518	0,0612	0,0713	0,0819	0,0931
1,4	0,0007	0,0018	0,0036	0,0054	0,0072	0,0185	0,0390	0,0477	0,0567	0,0661	0,0757	0,0857	0,0959
1,5	0,0008	0,0019	0,0039	0,0058	0,0078	0,0198	0,0409	0,0497	0,0586	0,0677	0,0770	0,0864	0,0959
1,6	0,0008	0,0020	0,0040	0,0060	0,0080	0,0204	0,0415	0,0501	0,0589	0,0677	0,0766	0,0855	0,0945
1,7	0,0008	0,0020	0,0040	0,0061	0,0081	0,0204	0,0413	0,0497	0,0582	0,0667	0,0752	0,0838	0,0923
1,8	0,0008	0,0020	0,0040	0,0060	0,0081	0,0202	0,0406	0,0488	0,0570	0,0652	0,0734	0,0816	0,0897
1,9	0,0008	0,0020	0,0040	0,0059	0,0079	0,0199	0,0397	0,0477	0,0556	0,0635	0,0714	0,0792	0,0870
2	0,0008	0,0019	0,0039	0,0058	0,0078	0,0194	0,0387	0,0464	0,0541	0,0617	0,0692	0,0767	0,0842
2,25	0,0007	0,0018	0,0036	0,0055	0,0073	0,0181	0,0360	0,0431	0,0501	0,0570	0,0640	0,0708	0,0776
2,5	0,0007	0,0017	0,0034	0,0051	0,0068	0,0168	0,0334	0,0399	0,0464	0,0528	0,0591	0,0654	0,0716
2,75	0,0006	0,0016	0,0032	0,0047	0,0063	0,0156	0,0310	0,0370	0,0430	0,0490	0,0548	0,0607	0,0664
3	0,0006	0,0015	0,0029	0,0044	0,0059	0,0146	0,0289	0,0345	0,0401	0,0456	0,0511	0,0565	0,0619
3,5	0,0005	0,0013	0,0026	0,0039	0,0052	0,0128	0,0254	0,0303	0,0352	0,0401	0,0449	0,0497	0,0544
4	0,0005	0,0012	0,0023	0,0034	0,0046	0,0114	0,0226	0,0270	0,0314	0,0357	0,0400	0,0443	0,0485
5	0,0004	0,0009	0,0019	0,0028	0,0038	0,0094	0,0186	0,0222	0,0258	0,0294	0,0329	0,0365	0,0400

TABELA C.2 Continuação

T_r	P_r 1,2	1,3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	−0,0966	−0,1047	−0,1127	−0,1207	−0,1408	−0,1608	−0,2008	−0,2407	−0,3203	−0,3996	−0,5965	−0,7915
0,35	−0,1105	−0,1196	−0,1287	−0,1379	−0,1607	−0,1834	−0,2287	−0,2738	−0,3634	−0,4523	−0,6713	−0,8863
0,4	−0,1134	−0,1228	−0,1321	−0,1414	−0,1647	−0,1879	−0,2341	−0,2799	−0,3707	−0,4603	−0,6799	−0,8936
0,45	−0,1113	−0,1204	−0,1296	−0,1387	−0,1614	−0,1840	−0,2289	−0,2734	−0,3612	−0,4475	−0,6577	−0,8606
0,5	−0,1069	−0,1156	−0,1243	−0,1330	−0,1547	−0,1762	−0,2189	−0,2611	−0,3440	−0,4253	−0,6216	−0,8099
0,55	−0,1015	−0,1098	−0,1180	−0,1263	−0,1467	−0,1669	−0,2070	−0,2465	−0,3238	−0,3991	−0,5800	−0,7521
0,6	−0,0960	−0,1037	−0,1115	−0,1192	−0,1383	−0,1572	−0,1945	−0,2312	−0,3026	−0,3718	−0,5369	−0,6929
0,65	−0,0906	−0,0978	−0,1051	−0,1123	−0,1301	−0,1476	−0,1822	−0,2160	−0,2816	−0,3447	−0,4943	−0,6346
0,7	−0,0855	−0,0923	−0,0990	−0,1057	−0,1222	−0,1385	−0,1703	−0,2013	−0,2611	−0,3184	−0,4531	−0,5785
0,75	−0,0808	−0,0871	−0,0934	−0,0996	−0,1149	−0,1298	−0,1590	−0,1872	−0,2414	−0,2929	−0,4134	−0,5250
0,8	−0,0767	−0,0825	−0,0883	−0,0940	−0,1080	−0,1217	−0,1481	−0,1736	−0,2222	−0,2682	−0,3752	−0,4740
0,85	−0,0731	−0,0784	−0,0837	−0,0888	−0,1015	−0,1138	−0,1375	−0,1602	−0,2032	−0,2439	−0,3383	−0,4254
0,9	−0,0701	−0,0748	−0,0795	−0,0840	−0,0951	−0,1059	−0,1265	−0,1463	−0,1839	−0,2195	−0,3022	−0,3788
0,93	−0,0687	−0,0729	−0,0770	−0,0810	−0,0910	−0,1007	−0,1194	−0,1374	−0,1718	−0,2045	−0,2808	−0,3516
0,95	−0,0678	−0,0715	−0,0751	−0,0788	−0,0878	−0,0967	−0,1141	−0,1310	−0,1634	−0,1943	−0,2666	−0,3339
0,97	−0,0669	−0,0698	−0,0728	−0,0759	−0,0840	−0,0921	−0,1082	−0,1240	−0,1545	−0,1837	−0,2524	−0,3163
0,98	−0,0661	−0,0685	−0,0712	−0,0740	−0,0816	−0,0893	−0,1049	−0,1202	−0,1499	−0,1783	−0,2452	−0,3075
0,99	−0,0646	−0,0665	−0,0688	−0,0715	−0,0787	−0,0861	−0,1013	−0,1162	−0,1451	−0,1728	−0,2381	−0,2989
1	−0,0609	−0,0628	−0,0652	−0,0678	−0,0750	−0,0824	−0,0972	−0,1118	−0,1401	−0,1672	−0,2309	−0,2902
1,01	−0,0473	−0,0545	−0,0586	−0,0621	−0,0702	−0,0778	−0,0927	−0,1072	−0,1349	−0,1615	−0,2237	−0,2816
1,02	0,0227	−0,0310	−0,0452	−0,0524	−0,0635	−0,0722	−0,0876	−0,1021	−0,1295	−0,1556	−0,2165	−0,2731
1,03	0,1159	0,0318	−0,0152	−0,0343	−0,0540	−0,0649	−0,0818	−0,0966	−0,1239	−0,1495	−0,2092	−0,2646
1,05	0,1059	0,1357	0,0951	0,0451	−0,0195	−0,0432	−0,0671	−0,0838	−0,1118	−0,1370	−0,1946	−0,2476
1,1	0,0897	0,1185	0,1468	0,1630	0,1300	0,0698	−0,0033	−0,0373	−0,0751	−0,1021	−0,1572	−0,2056
1,15	0,0943	0,1137	0,1345	0,1548	0,1835	0,1667	0,0906	0,0332	−0,0272	−0,0611	−0,1185	−0,1642
1,2	0,0991	0,1146	0,1310	0,1477	0,1840	0,1990	0,1651	0,1095	0,0304	−0,0141	−0,0782	−0,1231
1,3	0,1048	0,1169	0,1294	0,1420	0,1729	0,1991	0,2223	0,2079	0,1435	0,0875	0,0053	−0,0423
1,4	0,1063	0,1169	0,1276	0,1383	0,1648	0,1894	0,2259	0,2397	0,2171	0,1737	0,0870	0,0350
1,5	0,1055	0,1152	0,1248	0,1345	0,1582	0,1806	0,2186	0,2433	0,2525	0,2309	0,1584	0,1058
1,6	0,1035	0,1124	0,1214	0,1303	0,1521	0,1729	0,2098	0,2381	0,2654	0,2631	0,2147	0,1673
1,7	0,1008	0,1092	0,1176	0,1259	0,1463	0,1658	0,2013	0,2305	0,2672	0,2788	0,2556	0,2179
1,8	0,0978	0,1058	0,1137	0,1216	0,1408	0,1593	0,1932	0,2224	0,2639	0,2846	0,2834	0,2576
1,9	0,0947	0,1023	0,1099	0,1173	0,1356	0,1532	0,1858	0,2144	0,2582	0,2848	0,3013	0,2876
2	0,0916	0,0989	0,1061	0,1133	0,1307	0,1476	0,1789	0,2069	0,2517	0,2820	0,3120	0,3096
2,25	0,0843	0,0909	0,0975	0,1039	0,1198	0,1350	0,1638	0,1901	0,2346	0,2691	0,3198	0,3392
2,5	0,0778	0,0839	0,0899	0,0958	0,1104	0,1245	0,1511	0,1757	0,2189	0,2542	0,3146	0,3475
2,75	0,0721	0,0778	0,0833	0,0888	0,1023	0,1154	0,1403	0,1635	0,2049	0,2399	0,3045	0,3454
3	0,0672	0,0724	0,0776	0,0828	0,0954	0,1076	0,1310	0,1529	0,1925	0,2268	0,2930	0,3385
3,5	0,0591	0,0637	0,0683	0,0728	0,0840	0,0949	0,1158	0,1356	0,1719	0,2042	0,2700	0,3194
4	0,0527	0,0569	0,0610	0,0651	0,0751	0,0849	0,1038	0,1219	0,1554	0,1857	0,2493	0,2994
5	0,0434	0,0469	0,0503	0,0537	0,0621	0,0703	0,0863	0,1016	0,1306	0,1573	0,2155	0,2637

TABELA C.3 Valores para $\left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c}\right]^{(0)}$

T_r	P_r 0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	−6,046	−6,045	−6,043	−6,042	−6,040	−6,031	−6,017	−6,011	−6,005	−5,999	−5,993	−5,987	−5,981
0,35	−5,907	−5,906	−5,904	−5,903	−5,901	−5,892	−5,876	−5,870	−5,864	−5,858	−5,852	−5,845	−5,839
0,4	−5,763	−5,762	−5,761	−5,759	−5,757	−5,748	−5,732	−5,726	−5,719	−5,713	−5,707	−5,700	−5,694
0,45	−5,615	−5,614	−5,612	−5,611	−5,609	−5,600	−5,583	−5,577	−5,571	−5,564	−5,558	−5,551	−5,545
0,5	−5,465	−5,464	−5,462	−5,461	−5,459	−5,450	−5,434	−5,427	−5,421	−5,414	−5,408	−5,401	−5,395
0,55	−0,032	−5,314	−5,312	−5,311	−5,309	−5,300	−5,284	−5,277	−5,271	−5,265	−5,258	−5,252	−5,245
0,6	−0,027	−0,068	−5,162	−5,161	−5,159	−5,150	−5,135	−5,129	−5,122	−5,116	−5,110	−5,104	−5,098
0,65	−0,023	−0,058	−0,118	−5,009	−5,008	−5,000	−4,985	−4,980	−4,974	−4,968	−4,962	−4,956	−4,951
0,7	−0,020	−0,050	−0,101	−0,156	−0,213	−4,846	−4,834	−4,828	−4,823	−4,818	−4,813	−4,808	−4,802
0,75	−0,017	−0,043	−0,088	−0,135	−0,183	−4,685	−4,676	−4,672	−4,668	−4,664	−4,659	−4,655	−4,651
0,8	−0,015	−0,038	−0,078	−0,118	−0,160	−0,451	−4,505	−4,504	−4,501	−4,499	−4,496	−4,494	−4,491
0,85	−0,014	−0,034	−0,069	−0,105	−0,141	−0,387	−4,311	−4,313	−4,315	−4,316	−4,316	−4,316	−4,316
0,9	−0,012	−0,031	−0,062	−0,094	−0,126	−0,339	−0,813	−4,074	−4,085	−4,094	−4,101	−4,108	−4,113
0,93	−0,011	−0,029	−0,058	−0,088	−0,118	−0,315	−0,729	−0,960	−3,898	−3,920	−3,938	−3,953	−3,965
0,95	−0,011	−0,028	−0,056	−0,084	−0,113	−0,300	−0,684	−0,885	−1,150	−3,763	−3,798	−3,825	−3,847
0,97	−0,011	−0,027	−0,054	−0,081	−0,109	−0,287	−0,645	−0,824	−1,044	−1,356	−3,599	−3,658	−3,700
0,98	−0,010	−0,026	−0,053	−0,079	−0,107	−0,281	−0,627	−0,797	−1,002	−1,273	−3,434	−3,544	−3,607
0,99	−0,010	−0,026	−0,052	−0,078	−0,105	−0,275	−0,610	−0,773	−0,964	−1,206	−1,579	−3,376	−3,491
1	−0,010	−0,025	−0,051	−0,076	−0,103	−0,269	−0,594	−0,750	−0,930	−1,151	−1,455	−2,574	−3,326
1,01	−0,010	−0,025	−0,050	−0,075	−0,101	−0,264	−0,579	−0,728	−0,899	−1,102	−1,366	−1,796	−3,014
1,02	−0,010	−0,024	−0,049	−0,074	−0,099	−0,258	−0,565	−0,708	−0,870	−1,060	−1,295	−1,627	−2,318
1,03	−0,009	−0,024	−0,048	−0,072	−0,097	−0,253	−0,551	−0,689	−0,844	−1,022	−1,235	−1,515	−1,953
1,05	−0,009	−0,023	−0,046	−0,070	−0,094	−0,243	−0,525	−0,654	−0,796	−0,955	−1,138	−1,359	−1,642
1,1	−0,008	−0,021	−0,042	−0,064	−0,086	−0,221	−0,471	−0,581	−0,699	−0,827	−0,966	−1,120	−1,292
1,15	−0,008	−0,019	−0,039	−0,059	−0,079	−0,202	−0,426	−0,523	−0,625	−0,732	−0,846	−0,968	−1,098
1,2	−0,007	−0,018	−0,036	−0,054	−0,073	−0,186	−0,388	−0,474	−0,564	−0,657	−0,755	−0,857	−0,964
1,3	−0,006	−0,016	−0,031	−0,047	−0,063	−0,159	−0,328	−0,399	−0,471	−0,545	−0,620	−0,698	−0,778
1,4	−0,005	−0,014	−0,027	−0,041	−0,055	−0,138	−0,282	−0,341	−0,402	−0,463	−0,525	−0,588	−0,652
1,5	−0,005	−0,012	−0,024	−0,036	−0,048	−0,121	−0,246	−0,297	−0,348	−0,400	−0,452	−0,505	−0,558
1,6	−0,004	−0,011	−0,021	−0,032	−0,043	−0,107	−0,216	−0,261	−0,305	−0,350	−0,395	−0,440	−0,485
1,7	−0,004	−0,010	−0,019	−0,029	−0,038	−0,096	−0,192	−0,231	−0,270	−0,309	−0,348	−0,387	−0,427
1,8	−0,003	−0,009	−0,017	−0,026	−0,034	−0,086	−0,172	−0,206	−0,240	−0,275	−0,309	−0,344	−0,378
1,9	−0,003	−0,008	−0,015	−0,023	−0,031	−0,077	−0,154	−0,185	−0,216	−0,246	−0,277	−0,307	−0,338
2	−0,003	−0,007	−0,014	−0,021	−0,028	−0,070	−0,139	−0,167	−0,194	−0,222	−0,249	−0,276	−0,303
2,25	−0,002	−0,006	−0,011	−0,017	−0,022	−0,055	−0,109	−0,130	−0,152	−0,173	−0,194	−0,215	−0,236
2,5	−0.002	−0,004	−0,009	−0,013	−0,018	−0,044	−0,087	−0,104	−0,121	−0,137	−0,154	−0,170	−0,187
2,75	−0,001	−0,004	−0,007	−0,011	−0,014	−0,035	−0,070	−0,083	−0,097	−0,110	−0,123	−0,136	−0,149
3	−0,001	−0,003	−0,006	−0,009	−0,011	−0,028	−0,056	−0,067	−0,078	−0,088	−0,099	−0,109	−0,119
3,5	−0,001	−0,002	−0,004	−0,006	−0,007	−0,018	−0,036	−0,043	−0,049	−0,056	−0,063	−0,069	−0,075
4	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,005	−0,011	−0,022	−0,026	−0,030	−0,033	−0,037	−0,041	−0,044
5	0,000	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,003	−0,003	−0,004	−0,004	−0,004	−0,004	−0,004

TABELA C.3 Continuação

T_r \ P_r	1,2	1,3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	−5,975	−5,969	−5,963	−5,957	−5,942	−5,927	−5,898	−5,868	−5,808	−5,748	−5,598	−5,446
0,35	−5,833	−5,827	−5,821	−5,814	−5,799	−5,783	−5,752	−5,721	−5,658	−5,595	−5,437	−5,278
0,4	−5,687	−5,681	−5,675	−5,668	−5,652	−5,636	−5,604	−5,572	−5,507	−5,442	−5,278	−5,113
0,45	−5,538	−5,532	−5,525	−5,519	−5,502	−5,486	−5,453	−5,420	−5,354	−5,288	−5,120	−4,950
0,5	−5,388	−5,382	−5,375	−5,369	−5,352	−5,336	−5,303	−5,270	−5,203	−5,135	−4,964	−4,791
0,55	−5,239	−5,233	−5,226	−5,220	−5,203	−5,187	−5,154	−5,121	−5,054	−4,986	−4,814	−4,638
0,6	−5,091	−5,085	−5,079	−5,073	−5,057	−5,041	−5,008	−4,976	−4,909	−4,842	−4,669	−4,492
0,65	−4,945	−4,939	−4,933	−4,927	−4,911	−4,896	−4,865	−4,833	−4,769	−4,702	−4,531	−4,353
0,7	−4,797	−4,792	−4,786	−4,781	−4,767	−4,752	−4,723	−4,693	−4,631	−4,566	−4,397	−4,221
0,75	−4,646	−4,641	−4,637	−4,632	−4,620	−4,607	−4,581	−4,554	−4,495	−4,434	−4,269	−4,095
0,8	−4,488	−4,485	−4,481	−4,478	−4,469	−4,459	−4,437	−4,413	−4,361	−4,303	−4,145	−3,974
0,85	−4,316	−4,315	−4,314	−4,312	−4,308	−4,302	−4,287	−4,269	−4,225	−4,173	−4,024	−3,857
0,9	−4,118	−4,121	−4,125	−4,127	−4,131	−4,132	−4,129	−4,119	−4,086	−4,043	−3,905	−3,744
0,93	−3,976	−3,985	−3,993	−4,000	−4,012	−4,020	−4,026	−4,024	−4,001	−3,963	−3,834	−3,678
0,95	−3,865	−3,880	−3,893	−3,904	−3,925	−3,939	−3,955	−3,958	−3,943	−3,910	−3,788	−3,634
0,97	−3,732	−3,758	−3,779	−3,796	−3,830	−3,853	−3,879	−3,890	−3,883	−3,856	−3,741	−3,591
0,98	−3,652	−3,686	−3,714	−3,736	−3,778	−3,806	−3,840	−3,854	−3,853	−3,829	−3,717	−3,569
0,99	−3,558	−3,605	−3,641	−3,670	−3,723	−3,758	−3,799	−3,818	−3,823	−3,801	−3,694	−3,548
1	−3,441	−3,510	−3,560	−3,598	−3,664	−3,706	−3,757	−3,782	−3,792	−3,774	−3,670	−3,526
1,01	−3,283	−3,395	−3,465	−3,516	−3,600	−3,652	−3,713	−3,744	−3,760	−3,746	−3,647	−3,505
1,02	−3,039	−3,246	−3,352	−3,422	−3,530	−3,595	−3,668	−3,705	−3,729	−3,718	−3,624	−3,484
1,03	−2,657	−3,043	−3,213	−3,313	−3,454	−3,534	−3,621	−3,665	−3,696	−3,690	−3,600	−3,462
1,05	−2,034	−2,497	−2,831	−3,030	−3,277	−3,398	−3,521	−3,583	−3,630	−3,632	−3,553	−3,420
1,1	−1,487	−1,709	−1,955	−2,203	−2,686	−2,965	−3,231	−3,353	−3,456	−3,484	−3,435	−3,315
1,15	−1,239	−1,389	−1,550	−1,719	−2,139	−2,479	−2,888	−3,091	−3,268	−3,329	−3,315	−3,211
1,2	−1,076	−1,193	−1,315	−1,443	−1,770	−2,079	−2,537	−2,807	−3,065	−3,166	−3,194	−3,107
1,3	−0,860	−0,943	−1,029	−1,116	−1,338	−1,560	−1,964	−2,274	−2,645	−2,825	−2,947	−2,899
1,4	−0,716	−0,782	−0,848	−0,915	−1,084	−1,253	−1,576	−1,857	−2,255	−2,486	−2,696	−2,692
1,5	−0,611	−0,665	−0,719	−0,774	−0,910	−1,046	−1,309	−1,549	−1,926	−2,175	−2,449	−2,486
1,6	−0,531	−0,576	−0,622	−0,667	−0,781	−0,894	−1,114	−1,318	−1,659	−1,904	−2,213	−2,285
1,7	−0,466	−0,505	−0,544	−0,583	−0,681	−0,777	−0,964	−1,139	−1,441	−1,672	−1,994	−2,091
1,8	−0,413	−0,447	−0,481	−0,515	−0,600	−0,683	−0,844	−0,996	−1,264	−1,476	−1,794	−1,908
1,9	−0,368	−0,398	−0,429	−0,458	−0,533	−0,606	−0,747	−0,880	−1,117	−1,309	−1,614	−1,736
2	−0,330	−0,357	−0,384	−0,411	−0,476	−0,541	−0,665	−0,782	−0,993	−1,167	−1,453	−1,577
2,25	−0,257	−0,277	−0,297	−0,318	−0,367	−0,416	−0,509	−0,597	−0,755	−0,889	−1,120	−1,232
2,5	−0,203	−0,219	−0,234	−0,250	−0,289	−0,326	−0,398	−0,465	−0,585	−0,687	−0,866	−0,954
2,75	−0,162	−0,174	−0,187	−0,199	−0,229	−0,258	−0,314	−0,365	−0,457	−0,534	−0,667	−0,729
3	−0,129	−0,139	−0,149	−0,159	−0,182	−0,205	−0,248	−0,288	−0,357	−0,415	−0,509	−0,545
3,5	−0,081	−0,087	−0,093	−0,099	−0,113	−0,127	−0,152	−0,174	−0,211	−0,239	−0,272	−0,264
4	−0,048	−0,051	−0,054	−0,058	−0,065	−0,072	−0,085	−0,095	−0,109	−0,116	−0,105	−0,061
5	−0,004	−0,004	−0,004	−0,003	−0,002	−0,001	0,003	0,009	0,024	0,045	0,117	0,213

TABELA C.4 Valores para $\left[\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c}\right]^{(1)}$

T_r	P_r 0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	−11,101	−11,101	−11,100	−11,099	−11,098	−11,093	−11,084	−11,081	−11,078	−11,074	−11,071	−11,067	−11,064
0,35	−10,652	−10,652	−10,651	−10,651	−10,651	−10,648	−10,645	−10,643	−10,642	−10,640	−10,639	−10,637	−10,636
0,4	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120
0,45	−9,513	−9,514	−9,514	−9,514	−9,514	−9,516	−9,519	−9,520	−9,521	−9,522	−9,523	−9,525	−9,526
0,5	−8,867	−8,867	−8,868	−8,868	−8,869	−8,872	−8,877	−8,879	−8,881	−8,883	−8,885	−8,887	−8,889
0,55	−0,080	−8,212	−8,213	−8,213	−8,214	−8,218	−8,224	−8,227	−8,230	−8,232	−8,235	−8,238	−8,241
0,6	−0,059	−0,155	−7,568	−7,569	−7,570	−7,574	−7,582	−7,585	−7,588	−7,592	−7,595	−7,598	−7,601
0,65	−0,045	−0,116	−0,247	−6,948	−6,949	−6,954	−6,962	−6,966	−6,969	−6,973	−6,976	−6,980	−6,984
0,7	−0,034	−0,088	−0,185	−0,292	−0,415	−6,361	−6,370	−6,373	−6,377	−6,381	−6,385	−6,388	−6,392
0,75	−0,027	−0,068	−0,142	−0,220	−0,306	−5,798	−5,806	−5,809	−5,813	−5,816	−5,820	−5,824	−5,828
0,8	−0,021	−0,054	−0,110	−0,170	−0,234	−0,753	−5,268	−5,271	−5,274	−5,277	−5,281	−5,285	−5,288
0,85	−0,017	−0,043	−0,087	−0,134	−0,182	−0,534	−4,753	−4,754	−4,756	−4,758	−4,760	−4,763	−4,767
0,9	−0,014	−0,034	−0,070	−0,106	−0,144	−0,400	−1,133	−4,254	−4,250	−4,248	−4,248	−4,249	−4,251
0,93	−0,012	−0,030	−0,061	−0,093	−0,126	−0,341	−0,855	−1,236	−3,952	−3,941	−3,936	−3,934	−3,934
0,95	−0,011	−0,028	−0,056	−0,085	−0,115	−0,309	−0,736	−0,994	−1,448	−3,737	−3,720	−3,713	−3,711
0,97	−0,010	−0,026	−0,052	−0,078	−0,105	−0,280	−0,643	−0,837	−1,100	−1,616	−3,496	−3.471	−3,465
0,98	−0,010	−0,025	−0,050	−0,075	−0,101	−0,267	−0,603	−0,776	−0,994	−1,324	−3,397	−3,332	−3,322
0,99	−0,009	−0,024	−0,048	−0,072	−0,097	−0,254	−0,568	−0,722	−0,908	−1,154	−1,618	−3,164	−3,150
1	−0,009	−0,023	−0,046	−0,069	−0,093	−0,243	−0,535	−0,675	−0,836	−1,034	−1,307	−2,382	−2,888
1,01	−0,009	−0,022	−0,044	−0,066	−0,089	−0,232	−0,505	−0,632	−0,775	−0,940	−1,138	−1,375	−1,866
1,02	−0,008	−0,021	−0,042	−0,063	−0,085	−0,221	−0,478	−0,594	−0,721	−0,863	−1,020	−1,180	−1,078
1,03	−0,008	−0,020	−0,040	−0,061	−0,082	−0,211	−0,452	−0,559	−0,674	−0,797	−0,928	−1,052	−1,080
1,05	−0,007	−0,019	−0,037	−0,056	−0,075	−0,193	−0,406	−0,498	−0,593	−0,691	−0,789	−0,877	−0,928
1,1	−0,006	−0,015	−0,030	−0,046	−0,061	−0,155	−0,316	−0,381	−0,445	−0,507	−0,566	−0,617	−0,655
1,15	−0,005	−0,012	−0,025	−0,037	−0,050	−0,124	−0,248	−0,296	−0,342	−0,385	−0,425	−0,459	−0,486
1,2	−0,004	−0,010	−0,020	−0,030	−0,040	−0,100	−0,196	−0,232	−0,266	−0,297	−0,325	−0,349	−0,368
1,3	−0,003	−0,007	−0,013	−0,020	−0,026	−0,064	−0,122	−0,142	−0,161	−0,177	−0,191	−0,203	−0,212
1,4	−0,002	−0,004	−0,008	−0,012	−0,016	−0,039	−0,072	−0,083	−0,093	−0,100	−0,107	−0,111	−0,114
1,5	−0,001	−0,002	−0,005	−0,007	−0,009	−0,022	−0,038	−0,042	−0,046	−0,048	−0,049	−0,049	−0,048
1,6	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,004	−0,009	−0,013	−0,013	−0,012	−0,011	−0,008	−0,005	−0,001
1,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006	0,009	0,012	0,017	0,021	0,027	0,033
1,8	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,008	0,019	0,025	0,031	0,037	0,044	0,051	0,059
1,9	0,001	0,001	0,003	0,004	0,005	0,014	0,030	0,037	0,045	0,053	0,061	0,070	0,079
2	0,001	0,002	0,004	0,005	0,007	0,018	0,039	0,047	0,056	0,065	0,075	0,085	0,094
2,25	0,001	0,003	0,005	0,008	0,010	0,026	0,053	0,064	0,075	0,087	0,098	0,110	0,121
2,5	0,001	0,003	0,006	0,009	0,012	0,031	0,062	0,075	0,087	0,100	0,112	0,125	0,138
2,75	0,001	0,003	0,007	0,010	0,014	0,034	0,068	0,081	0,095	0,108	0,122	0,135	0,149
3	0,001	0,004	0,007	0,011	0,014	0,036	0,072	0,086	0,100	0,114	0,128	0,142	0,156
3,5	0,002	0,004	0,008	0,012	0,016	0,039	0,077	0,092	0,107	0,122	0,137	0,152	0,167
4	0,002	0,004	0,008	0,012	0,016	0,04	0,08	0,096	0,112	0,127	0,143	0,158	0,173
5	0,002	0,004	0,009	0,013	0,017	0,042	0,084	0,101	0,117	0,133	0,15	0,166	0,182

TABELA C.4 Continuação

T_r	P_r 1,2	1.3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	−11,061	−11,057	−11,054	−11,051	−11,042	−11,034	−11,017	−11,001	−10,968	−10,936	−10,857	−10,782
0,35	−10,634	−10,633	−10,632	−10,630	−10,627	−10,623	−10,616	−10,610	−10,597	−10,584	−10,555	−10,529
0,4	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,120	−10,121	−10,121	−10,122	−10,124	−10,127	−10,137	−10,150
0,45	−9,527	−9,528	−9,529	−9,531	−9,534	−9,537	−9,544	−9,550	−9,564	−9,579	−9,619	−9,663
0,5	−8,891	−8,893	−8,895	−8,897	−8,903	−8,908	−8,919	−8,931	−8,954	−8,979	−9,043	−9,111
0,55	−8,243	−8,246	−8,249	−8,252	−8,259	−8,266	−8,281	−8,296	−8,327	−8,359	−8,444	−8,531
0,6	−7,605	−7,608	−7,611	−7,615	−7,623	−7,632	−7,650	−7,668	−7,705	−7,744	−7,845	−7,950
0,65	−6,987	−6,991	−6,995	−6,999	−7,008	−7,018	−7,038	−7,059	−7,102	−7,147	−7,263	−7,383
0,7	−6,396	−6,400	−6,404	−6,408	−6,419	−6,430	−6,452	−6,475	−6,523	−6,573	−6,703	−6,837
0,75	−5,832	−5,836	−5,841	−5,845	−5,856	−5,868	−5,892	−5,918	−5,971	−6,027	−6,170	−6,317
0,8	−5,292	−5,297	−5,301	−5,306	−5,317	−5,330	−5,356	−5,384	−5,444	−5,506	−5,664	−5,824
0,85	−4,771	−4,775	−4,779	−4,784	−4,796	−4,810	−4,840	−4,871	−4,939	−5,008	−5,184	−5,358
0,9	−4,255	−4,258	−4,263	−4,268	−4,282	−4,298	−4,333	−4,371	−4,450	−4,530	−4,727	−4,916
0,93	−3,937	−3,940	−3,945	−3,951	−3,968	−3,987	−4,029	−4,073	−4,163	−4,251	−4,463	−4,662
0,95	−3,713	−3,717	−3,723	−3,730	−3,750	−3,773	−3,822	−3,873	−3,972	−4,068	−4,291	−4,498
0,97	−3,467	−3,473	−3,482	−3,492	−3,521	−3,551	−3,611	−3,670	−3,782	−3,886	−4,122	−4,336
0,98	−3,327	−3,337	−3,349	−3,363	−3,399	−3,434	−3,503	−3,568	−3,686	−3,795	−4,039	−4,257
0,99	−3,164	−3,183	−3,203	−3,222	−3,270	−3,313	−3,392	−3,464	−3,591	−3,705	−3,956	−4,178
1	−2,952	−2,997	−3,033	−3,065	−3,131	−3,186	−3,279	−3,358	−3,495	−3,615	−3,874	−4,100
1,01	−2,595	−2,743	−2,824	−2,880	−2,979	−3,051	−3,162	−3,251	−3,399	−3,525	−3,792	−4,023
1,02	−1,723	−2,326	−2,537	−2,650	−2,809	−2,906	−3,041	−3,142	−3,303	−3,435	−3,711	−3,947
1,03	−0,978	−1,630	−2,108	−2,345	−2,612	−2,748	−2,915	−3,031	−3,206	−3,346	−3,631	−3,871
1,05	−0,878	−0,835	−1,113	−1,496	−2,110	−2,381	−2,645	−2,800	−3,010	−3,167	−3,473	−3,722
1,1	−0,673	−0,662	−0,631	−0,617	−0,854	−1,261	−1,853	−2,167	−2,507	−2,720	−3,086	−3,362
1,15	−0,503	−0,509	−0,502	−0,487	−0,474	−0,604	−1,083	−1,497	−1,990	−2,275	−2,713	−3,019
1,2	−0,381	−0,388	−0,388	−0,381	−0,353	−0,361	−0,591	−0,934	−1,489	−1,840	−2,355	−2,692
1,3	−0,218	−0,221	−0,221	−0,218	−0,200	−0,178	−0,182	−0,300	−0,693	−1,066	−1,691	−2,086
1,4	−0,115	−0,115	−0,112	−0,108	−0,092	−0,070	−0,034	−0,044	−0,228	−0,504	−1,117	−1,547
1,5	−0,046	−0,042	−0,038	−0,032	−0,014	0,008	0,052	0,078	0,023	−0,142	−0,654	−1,080
1,6	0,004	0,009	0,016	0,023	0,043	0,065	0,113	0,151	0,163	0,082	−0,299	−0,689
1,7	0,040	0,047	0,055	0,063	0,085	0,109	0,158	0,202	0,248	0,223	−0,036	−0,369
1,8	0,067	0,076	0,084	0,094	0,117	0,143	0,194	0,241	0,306	0,317	0,157	−0,112
1,9	0,088	0,098	0,107	0,117	0,143	0,169	0,221	0,271	0,347	0,381	0,299	0,092
2	0,105	0,115	0,125	0,136	0,163	0,190	0,244	0,295	0,379	0,428	0,406	0,255
2,25	0,133	0,145	0,156	0,168	0,197	0,227	0,284	0,338	0,433	0,505	0,578	0,534
2,5	0,150	0,163	0,176	0,188	0,219	0,250	0,310	0,367	0,469	0,552	0,678	0,704
2,75	0,162	0,175	0,189	0,202	0,234	0,266	0,328	0,387	0,494	0,585	0,744	0,817
3	0,170	0,184	0,198	0,211	0,245	0,278	0,342	0,403	0,514	0,611	0,793	0,899
3,5	0,181	0,196	0,210	0,224	0,260	0,294	0,361	0,425	0,544	0,650	0,864	1,015
4	0,188	0,203	0,218	0,233	0,27	0,306	0,375	0,442	0,567	0,68	0,917	1,097
5	0,198	0,214	0,229	0,245	0,283	0,321	0,395	0,466	0,601	0,726	0,997	1,219

TABELA C.5 Valores para $\left[\frac{s_{T_r,P_r} - s^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{R}\right]^{(0)}$

T_r	P_r 0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	−11,613	−10,699	−10,008	−9,605	−9,319	−8,417	−7,747	−7,574	−7,429	−7,304	−7,196	−7,099	−7,013
0,35	−11,185	−10,270	−9,579	−9,176	−8,890	−7,986	−7,314	−7,140	−6,995	−6,869	−6,760	−6,663	−6,576
0,4	−10,802	−9,887	−9,196	−8,792	−8,506	−7,602	−6,929	−6,755	−6,608	−6,483	−6,373	−6,275	−6,188
0,45	−10,453	−9,538	−8,847	−8,443	−8,158	−7,253	−6,579	−6,405	−6,258	−6,132	−6,022	−5,924	−5,837
0,5	−10,137	−9,222	−8,531	−8,127	−7,842	−6,937	−6,263	−6,089	−5,942	−5,816	−5,706	−5,608	−5,520
0,55	−0,038	−8,936	−8,245	−7,841	−7,555	−6,651	−5,978	−5,803	−5,657	−5,531	−5,421	−5,324	−5,236
0,6	−0,029	−0,075	−7,983	−7,580	−7,294	−6,391	−5,719	−5,544	−5,399	−5,273	−5,163	−5,066	−4,979
0,65	−0,023	−0,059	−0,122	−7,338	−7,052	−6,150	−5,479	−5,306	−5,161	−5,036	−4,927	−4,830	−4,743
0,7	−0,018	−0,047	−0,096	−0,149	−0,206	−5,922	−5,254	−5,082	−4,938	−4,814	−4,706	−4,610	−4,524
0,75	−0,015	−0,038	−0,078	−0,120	−0,164	−5,700	−5,036	−4,866	−4,723	−4,600	−4,494	−4,399	−4,314
0,8	−0,013	−0,032	−0,064	−0,098	−0,134	−0,390	−4,817	−4,649	−4,508	−4,388	−4,283	−4,191	−4,108
0,85	−0,011	−0,027	−0,054	−0,082	−0,111	−0,312	−4,581	−4,418	−4,282	−4,166	−4,065	−3,976	−3,897
0,9	−0,009	−0,023	−0,046	−0,069	−0,094	−0,257	−0,648	−4,145	−4,019	−3,912	−3,820	−3,738	−3,665
0,93	−0,008	−0,021	−0,042	−0,063	−0,085	−0,231	−0,556	−0,750	−3,815	−3,723	−3,641	−3,569	−3,503
0,95	−0,008	−0,019	−0,039	−0,059	−0,080	−0,215	−0,508	−0,671	−0,897	−3,556	−3,493	−3,433	−3,378
0,97	−0,007	−0,018	−0,037	−0,056	−0,075	−0,202	−0,467	−0,607	−0,787	−1,056	−3,286	−3,259	−3,224
0,98	−0,007	−0,018	−0,036	−0,054	−0,073	−0,195	−0,449	−0,580	−0,743	−0,971	−3,116	−3,142	−3,129
0,99	−0,007	−0,017	−0,035	−0,053	−0,071	−0,189	−0,432	−0,555	−0,705	−0,903	−1,228	−2,972	−3,011
1	−0,007	−0,017	−0,034	−0,051	−0,069	−0,183	−0,416	−0,532	−0,671	−0,847	−1,104	−2,167	−2,846
1,01	−0,007	−0,016	−0,033	−0,050	−0,067	−0,178	−0,401	−0,510	−0,640	−0,799	−1,015	−1,391	−2,535
1,02	−0,006	−0,016	−0,032	−0,049	−0,065	−0,172	−0,386	−0,491	−0,611	−0,757	−0,945	−1,225	−1,850
1,03	−0,006	−0,015	−0,031	−0,047	−0,063	−0,167	−0,373	−0,472	−0,586	−0,720	−0,887	−1,116	−1,493
1,05	−0,006	−0,015	−0,030	−0,045	−0,060	−0,158	−0,349	−0,439	−0,540	−0,656	−0,794	−0,965	−1,194
1,1	−0,005	−0,013	−0,026	−0,039	−0,053	−0,138	−0,298	−0,371	−0,450	−0,537	−0,633	−0,742	−0,867
1,15	−0,005	−0,011	−0,023	−0,035	−0,047	−0,121	−0,258	−0,319	−0,383	−0,452	−0,527	−0,607	−0,695
1,2	−0,004	−0,010	−0,021	−0,031	−0,042	−0,107	−0,226	−0,277	−0,331	−0,389	−0,449	−0,512	−0,580
1,3	−0,003	−0,008	−0,017	−0,025	−0,033	−0,086	−0,178	−0,217	−0,257	−0,298	−0,341	−0,385	−0,431
1,4	−0,003	−0,007	−0,014	−0,021	−0,027	−0,070	−0,144	−0,174	−0,205	−0,237	−0,270	−0,303	−0,337
1,5	−0,002	−0,006	−0,011	−0,017	−0,023	−0,058	−0,118	−0,143	−0,168	−0,194	−0,220	−0,246	−0,272
1,6	−0,002	−0,005	−0,010	−0,015	−0,019	−0,049	−0,099	−0,120	−0,141	−0,162	−0,183	−0,204	−0,225
1,7	−0,002	−0,004	−0,008	−0,012	−0,017	−0,042	−0,085	−0,102	−0,119	−0,137	−0,154	−0,172	−0,190
1,8	−0,001	−0,004	−0,007	−0,011	−0,014	−0,036	−0,073	−0,088	−0,102	−0,117	−0,132	−0,147	−0,162
1,9	−0,001	−0,003	−0,006	−0,009	−0,013	−0,032	−0,063	−0,076	−0,089	−0,102	−0,115	−0,127	−0,140
2	−0,001	−0,003	−0,006	−0,008	−0,011	−0,028	−0,056	−0,067	−0,078	−0,089	−0,100	−0,111	−0,123
2,25	−0,001	−0,002	−0,004	−0,006	−0,008	−0,021	−0,041	−0,050	−0,058	−0,066	−0,074	−0,083	−0,091
2,5	−0,001	−0,002	−0,003	−0,005	−0,006	−0,016	−0,032	−0,038	−0,045	−0,051	−0,057	−0,064	−0,070
2,75	−0,001	−0,001	−0,003	−0,004	−0,005	−0,013	−0,026	−0,031	−0,036	−0,041	−0,046	−0,050	−0,055
3	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,004	−0,010	−0,021	−0,025	−0,029	−0,033	−0,037	−0,041	−0,045
3,5	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,003	−0,007	−0,015	−0,017	−0,020	−0,023	−0,026	−0,029	−0,031
4	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,002	−0,005	−0,011	−0,013	−0,015	−0,017	−0,019	−0,021	−0,023
5	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,001	−0,003	−0,007	−0,008	−0,009	−0,010	−0,012	−0,013	−0,014

TABELA C.5 Continuação

T_r	P_r 1,2	1,3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	−6,935	−6,864	−6,799	−6,740	−6,608	−6,497	−6,319	−6,182	−5,983	−5,847	−5,657	−5,578
0,35	−6,497	−6,426	−6,360	−6,299	−6,165	−6,052	−5,870	−5,728	−5,521	−5,376	−5,163	−5,060
0,4	−6,109	−6,036	−5,970	−5,909	−5,774	−5,660	−5,475	−5,330	−5,117	−4,967	−4,738	−4,619
0,45	−5,757	−5,685	−5,618	−5,557	−5,421	−5,306	−5,120	−4,974	−4,757	−4,603	−4,364	−4,234
0,5	−5,441	−5,368	−5,302	−5,240	−5,105	−4,989	−4,802	−4,656	−4,438	−4,282	−4,036	−3,899
0,55	−5,157	−5,084	−5,018	−4,956	−4,821	−4,706	−4,519	−4,373	−4,154	−3,998	−3,750	−3,607
0,6	−4,900	−4,828	−4,762	−4,700	−4,566	−4,451	−4,266	−4,120	−3,902	−3,747	−3,498	−3,353
0,65	−4,665	−4,593	−4,527	−4,467	−4,333	−4,220	−4,036	−3,892	−3,677	−3,523	−3,276	−3,131
0,7	−4,446	−4,375	−4,310	−4,250	−4,118	−4.007	−3,826	−3,684	−3,473	−3,322	−3,079	−2,935
0,75	−4,238	−4,168	−4,104	−4,046	−3,916	−3,807	−3,630	−3,491	−3,286	−3,138	−2,902	−2,761
0,8	−4,034	−3,966	−3,904	−3,846	−3,721	−3,615	−3,444	−3,310	−3,112	−2,970	−2,741	−2,605
0,85	−3,825	−3,760	−3,701	−3,646	−3,526	−3,425	−3,262	−3,135	−2,947	−2,812	−2,594	−2,463
0,9	−3,599	−3,539	−3,484	−3,434	−3,324	−3,231	−3,081	−2,963	−2,789	−2,663	−2,458	−2,334
0,93	−3,444	−3,390	−3,341	−3,295	−3,194	−3,108	−2,969	−2,860	−2,696	−2,577	−2,381	−2,262
0,95	−3,326	−3,279	−3,235	−3,193	−3,102	−3,023	−2,893	−2,790	−2,634	−2,520	−2,331	−2,215
0,97	−3,188	−3,151	−3,115	−3,081	−3,002	−2,932	−2,814	−2,719	−2,572	−2,463	−2,283	−2,170
0,98	−3,106	−3,078	−3,049	−3,019	−2,949	−2,884	−2,774	−2,682	−2,541	−2,436	−2,259	−2,148
0,99	−3,010	−2,995	−2,975	−2,953	−2,893	−2,835	−2,732	−2,646	−2,510	−2,408	−2,235	−2,126
1	−2,893	−2,900	−2,893	−2,879	−2,834	−2,784	−2,690	−2,609	−2,479	−2,380	−2,211	−2,105
1,01	−2,736	−2,785	−2,799	−2,798	−2,770	−2,730	−2,647	−2,571	−2,448	−2,352	−2,188	−2,083
1,02	−2,495	−2,639	−2,688	−2,706	−2,702	−2,673	−2,602	−2,533	−2,416	−2,325	−2,165	−2,062
1,03	−2,122	−2,441	−2,552	−2,599	−2,628	−2,614	−2,556	−2,494	−2,385	−2,297	−2,142	−2,042
1,05	−1,523	−1,915	−2,185	−2,328	−2,457	−2,483	−2,461	−2,415	−2,322	−2,242	−2,097	−2,001
1,1	−1,012	−1,180	−1,368	−1,557	−1,908	−2,081	−2,191	−2,202	−2,159	−2,104	−1,987	−1,903
1,15	−0,790	−0,894	−1,007	−1,126	−1,421	−1,649	−1,885	−1,968	−1,992	−1,966	−1,881	−1,810
1,2	−0,651	−0,727	−0,807	−0,890	−1,106	−1,308	−1,587	−1,727	−1,820	−1,827	−1,777	−1,722
1,3	−0,478	−0,527	−0,576	−0,628	−0,759	−0,891	−1,127	−1,299	−1,484	−1,554	−1,580	−1,556
1,4	−0,372	−0,407	−0,442	−0,478	−0,570	−0,663	−0,839	−0,990	−1,194	−1,303	−1,394	−1,402
1,5	−0,299	−0,326	−0,353	−0,381	−0,450	−0,520	−0,654	−0,777	−0,967	−1,088	−1,223	−1,260
1,6	−0,247	−0,268	−0,290	−0,312	−0,367	−0,421	−0,528	−0,628	−0,794	−0,913	−1,071	−1,130
1,7	−0,208	−0,225	−0,243	−0,261	−0,306	−0,350	−0,437	−0,519	−0,662	−0,773	−0,938	−1,013
1,8	−0,177	−0,192	−0,207	−0,222	−0,259	−0,296	−0,369	−0,438	−0,561	−0,661	−0,824	−0.908
1,9	−0,153	−0,166	−0,179	−0,191	−0,223	−0,255	−0,316	−0,375	−0,481	−0,570	−0,726	−0,815
2	−0,134	−0,145	−0,156	−0,167	−0,194	−0,221	−0,274	−0,325	−0,417	−0,497	−0,644	−0,733
2,25	−0,099	−0,107	−0,115	−0,123	−0,143	−0,162	−0,200	−0,237	−0,305	−0,366	−0,486	−0,570
2,5	−0,076	−0,082	−0,088	−0,094	−0,109	−0,124	−0,153	−0,181	−0,233	−0,281	−0,379	−0,453
2,75	−0,060	−0,065	−0,070	−0,075	−0,087	−0,098	−0,121	−0,143	−0,184	−0,222	−0,303	−0,367
3	−0,049	−0,053	−0,057	−0,061	−0,070	−0,080	−0,098	−0,116	−0,150	−0,181	−0,248	−0,303
3,5	−0,034	−0,037	−0,040	−0,042	−0,049	−0,056	−0,068	−0,081	−0,104	−0,126	−0,175	−0,216
4	−0,025	−0,027	−0,029	−0,031	−0,036	−0,041	−0,050	−0,059	−0,077	−0,093	−0,130	−0,162
5	−0,015	−0,017	−0,018	−0,019	−0,022	−0,025	−0,031	−0,036	−0,047	−0,057	−0,080	−0,100

TABELA C.6 Valores para $\left[\frac{s_{T_r,P_r} - s^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{R}\right]^{(1)}$

T_r	P_r 0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	−16,790	−16,787	−16,783	−16,778	−16,773	−16,744	−16,695	−16,675	−16,656	−16,637	−16,617	−16,598	−16,578
0,35	−15,408	−15,406	−15,402	−15,399	−15,395	−15,375	−15,341	−15,328	−15,314	−15,301	−15,288	−15,274	−15,261
0,4	−13,989	−13,987	−13,985	−13,983	−13,980	−13.966	−13,942	−13,932	−13,923	−13,914	−13,904	−13,895	−13,885
0,45	−12,562	−12,561	−12,559	−12,557	−12,556	−12,545	−12,528	−12,521	−12,514	−12,508	−12,501	−12,494	−12,488
0,5	−11,201	−11,200	−11,198	−11,197	−11,196	−11,188	−11,176	−11,171	−11,166	−11,161	−11,156	−11,151	−11,146
0,55	−0,115	−9,950	−9,949	−9,948	−9,947	−9,941	−9,932	−9,928	−9,924	−9,921	−9,917	−9,914	−9,910
0,6	−0,078	−0,207	−8,828	−8,827	−8,827	−8,822	−8,814	−8,811	−8,808	−8,806	−8,803	−8,800	−8,798
0,65	−0,055	−0,143	−0,309	−7,833	−7,832	−7,828	−7,822	−7,819	−7,817	−7,815	−7,812	−7,810	−7,808
0,7	−0,040	−0,102	−0,216	−0,343	−0,491	−6,949	−6,943	−6,941	−6,939	−6,937	−6,935	−6,933	−6,932
0,75	−0,029	−0,075	−0,156	−0,244	−0,340	−6,172	−6,165	−6,162	−6,160	−6,158	−6,156	−6,155	−6,153
0,8	−0,022	−0,056	−0,116	−0,179	−0,246	−0,812	−5,471	−5,467	−5,465	−5,462	−5,460	−5,458	−5,456
0,85	−0,017	−0,043	−0,088	−0,135	−0,183	−0,545	−4,846	−4,841	−4,836	−4,832	−4,829	−4,826	−4,824
0,9	−0,013	−0,033	−0,068	−0,103	−0,140	−0,392	−1,137	−4,269	−4,258	−4,250	−4,243	−4,238	−4,235
0,93	−0,011	−0,029	−0,058	−0,089	−0,120	−0,328	−0,834	−1,219	−3,933	−3,914	−3,902	−3,893	−3,888
0,95	−0,010	−0,026	−0,053	−0,081	−0.109	−0,293	−0,706	−0,961	−1,418	−3,697	−3,672	−3,658	−3,650
0,97	−0,010	−0,024	−0,048	−0,073	−0,099	−0,263	−0,609	−0,797	−1,055	−1,570	−3,438	−3,406	−3,394
0,98	−0,009	−0,023	−0,046	−0,070	−0,094	−0,250	−0,569	−0,734	−0,946	−1,270	−3,337	−3,264	−3,248
0,99	−0,009	−0,022	−0,044	−0,067	−0,090	−0,237	−0,533	−0,680	−0,859	−1,098	−1,556	−3,093	−3,073
1	−0,008	−0,021	−0,042	−0,064	−0,086	−0,225	−0,500	−0,632	−0,787	−0,977	−1,242	−2,311	−2,810
1,01	−0,008	−0,020	−0,040	−0,061	−0,082	−0,214	−0,470	−0,590	−0,726	−0,883	−1,074	−1,306	−1,795
1,02	−0,008	−0,019	−0,039	−0,058	−0,078	−0,204	−0,443	−0,552	−0,673	−0,807	−0,958	−1,113	−1,015
1,03	−0,007	−0,018	−0,037	−0,056	−0,075	−0,194	−0,418	−0,518	−0,627	−0,744	−0,868	−0,989	−1,017
1,05	−0,007	−0,017	−0,034	−0,051	−0,069	−0,177	−0,374	−0,460	−0,549	−0,642	−0,735	−0,820	−0,872
1,1	−0,005	−0,014	−0,028	−0,041	−0,055	−0,141	−0,289	−0,350	−0,411	−0,470	−0,527	−0,577	−0,617
1,15	−0,005	−0,011	−0,023	−0,034	−0,045	−0,114	−0,229	−0,275	−0,319	−0,361	−0,401	−0,437	−0,467
1,2	−0,004	−0,009	−0,019	−0,028	−0,037	−0,094	−0,185	−0,220	−0,254	−0,286	−0,316	−0,343	−0,366
1,3	−0,003	−0,007	−0,013	−0,020	−0,026	−0,065	−0,125	−0,148	−0,170	−0,190	−0,209	−0,226	−0,241
1,4	−0,002	−0,005	−0,010	−0,014	−0,019	−0,046	−0,089	−0,104	−0,119	−0,133	−0,146	−0,158	−0,168
1,5	−0,001	−0,004	−0,007	−0,011	−0,014	−0,034	−0,065	−0,076	−0,087	−0,097	−0,106	−0,115	−0,123
1,6	−0,001	−0,003	−0,005	−0,008	−0,011	−0,026	−0,049	−0,057	−0,065	−0,073	−0,080	−0,086	−0,092
1,7	−0,001	−0,002	−0,004	−0,006	−0,008	−0,020	−0,038	−0,044	−0,050	−0,056	−0,061	−0,067	−0,071
1,8	0,001	−0,002	−0,003	−0,005	−0,006	−0,016	−0,030	−0,035	−0,040	−0,044	−0,049	−0,053	−0,057
1,9	0,001	−0,001	−0,003	−0,004	−0,005	−0,013	−0,024	−0,028	−0,032	−0,036	−0,039	−0,043	−0,046
2	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,004	−0,010	−0,019	−0,023	−0,026	−0,029	−0,032	−0,035	−0,038
2,25	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,003	−0,007	−0,013	−0,015	−0,017	−0,019	−0,021	−0,023	−0,025
2,5	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,005	−0,009	−0,010	−0,012	−0,014	−0,015	−0,017	−0,018
2,75	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,001	−0,003	−0,007	−0,008	−0,009	−0,010	−0,012	−0,013	−0,014
3	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,001	−0,003	−0,005	−0,006	−0,007	−0,008	−0,009	−0,010	−0,011
3,5	0,000	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,004	−0,004	−0,005	−0,006	−0,007	−0,007	−0,008
4	0,000	0,000	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,003	−0,003	−0,004	−0,005	−0,005	−0,006	−0,006
5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	−0,001	−0,002	−0,002	−0,003	−0,003	−0,004	−0,004	−0,004

TABELA C.6 Continuação

T_r	P_r 1,2	1,3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	−16,559	−16,540	−16,521	−16,501	−16,453	−16,405	−16,310	−16,214	−16,025	−15,838	−15,377	−14,927
0,35	−15,248	−15,234	−15,221	−15,208	−15,175	−15,142	−15,077	−15,012	−14,884	−14,757	−14,450	−14,154
0,4	−13,876	−13,867	−13,858	−13,848	−13,825	−13,803	−13,757	−13,713	−13,626	−13,540	−13,337	−13,144
0,45	−12,481	−12,475	−12,468	−12,461	−12,445	−12,429	−12,398	−12,367	−12,308	−12,251	−12,119	−11,998
0,5	−11,142	−11,137	−11,132	−11,128	−11,116	−11,105	−11,083	−11,063	−11,023	−10,986	−10,905	−10,836
0,55	−9,907	−9,903	−9,900	−9,897	−9,889	−9,881	−9,866	−9,853	−9,828	−9,806	−9,763	−9,732
0,6	−8,795	−8,793	−8,790	−8,788	−8,783	−8,777	−8,768	−8,759	−8,746	−8,735	−8,721	−8,720
0,65	−7,807	−7,805	−7,803	−7,801	−7,798	−7,794	−7,789	−7,784	−7,779	−7,778	−7,788	−7,811
0,7	−6,930	−6,929	−6,928	−6,926	−6,924	−6,922	−6,919	−6,919	−6,921	−6,928	−6,959	−7,002
0,75	−6,152	−6,151	−6,150	−6,149	−6,147	−6,146	−6,147	−6,149	−6,159	−6,174	−6,224	−6,285
0,8	−5,455	−5,454	−5,453	−5,452	−5,452	−5,452	−5,455	−5,461	−5,478	−5,501	−5,570	−5,648
0,85	−4,822	−4,821	−4,820	−4,820	−4,820	−4,822	−4,828	−4,839	−4,866	−4,898	−4,988	−5,083
0,9	−4,232	−4,231	−4,230	−4,230	−4,232	−4,236	−4,250	−4,267	−4,307	−4,351	−4,465	−4,578
0,93	−3,885	−3,883	−3,883	−3,883	−3,888	−3,896	−3,917	−3,941	−3,993	−4,046	−4,177	−4,300
0,95	−3,647	−3,646	−3,646	−3,648	−3,657	−3,669	−3,697	−3,728	−3,790	−3,851	−3,994	−4,125
0,97	−3,391	−3,392	−3,396	−3,401	−3,418	−3,437	−3,477	−3,517	−3,592	−3,661	−3,818	−3,957
0,98	−3,247	−3,252	−3,259	−3,268	−3,293	−3,318	−3,366	−3,412	−3,494	−3,569	−3,732	−3,875
0,99	−3,082	−3,096	−3,111	−3,126	−3,162	−3,195	−3,254	−3,306	−3,397	−3,477	−3,648	−3,795
1	−2,868	−2,908	−2,940	−2,967	−3,022	−3,067	−3,140	−3,200	−3,301	−3,387	−3,565	−3,717
1,01	−2,513	−2,657	−2,732	−2,784	−2,871	−2,933	−3,024	−3,094	−3,206	−3,297	−3,484	−3,640
1,02	−1,655	−2,246	−2,450	−2,557	−2,703	−2,790	−2,904	−2,986	−3,110	−3,209	−3,405	−3,565
1,03	−0,927	−1,567	−2,031	−2,259	−2,512	−2,636	−2,781	−2,878	−3,016	−3,121	−3,326	−3,492
1,05	−0,831	−0,800	−1,073	−1,443	−2,030	−2,283	−2,522	−2,655	−2,827	−2,949	−3,174	−3,348
1,1	−0,640	−0,639	−0,620	−0,618	−0,857	−1,241	−1,786	−2,067	−2,360	−2,534	−2,814	−3,013
1,15	−0,489	−0,502	−0,506	−0,502	−0,518	−0,654	−1,100	−1,471	−1,900	−2,138	−2,483	−2,708
1,2	−0,385	−0,399	−0,408	−0,412	−0,415	−0,447	−0,680	−0,991	−1,473	−1,767	−2,178	−2,430
1,3	−0,254	−0,265	−0,275	−0,282	−0,292	−0,300	−0,351	−0,481	−0,835	−1,147	−1,646	−1,944
1,4	−0,178	−0,186	−0,194	−0,200	−0,212	−0,220	−0,240	−0,290	−0,488	−0,730	−1,220	−1,544
1,5	−0,130	−0,136	−0,142	−0,147	−0,158	−0,166	−0,181	−0,206	−0,315	−0,479	−0,900	−1,222
1,6	−0,098	−0,103	−0,108	−0,112	−0,121	−0,129	−0,142	−0,159	−0,224	−0,334	−0,671	−0,969
1,7	−0,076	−0,080	−0,084	−0,087	−0,095	−0,102	−0,114	−0,127	−0,173	−0,248	−0,511	−0,775
1,8	−0,060	−0,064	−0,067	−0,070	−0,077	−0,083	−0,094	−0,105	−0,140	−0,195	−0,401	−0,628
1,9	−0,049	−0,052	−0,054	−0,057	−0,063	−0,069	−0,079	−0,089	−0,117	−0,160	−0,323	−0,518
2	−0,040	−0,043	−0,045	−0,048	−0,053	−0,058	−0,067	−0,077	−0,101	−0,136	−0,269	−0,434
2,25	−0,027	−0,029	−0,031	−0,032	−0,036	−0,040	−0,048	−0,056	−0,075	−0,100	−0,187	−0,302
2,5	−0,020	−0,021	−0,022	−0,024	−0,027	−0,031	−0,037	−0,044	−0,060	−0,080	−0,145	−0,230
2,75	−0,015	−0,016	−0,017	−0,019	−0,021	−0,024	−0,030	−0,037	−0,050	−0,067	−0,120	−0,187
3	−0,012	−0,013	−0,014	−0,015	−0,018	−0,020	−0,026	−0,031	−0,044	−0,058	−0,103	−0,158
3,5	−0,009	−0,010	−0,010	−0,011	−0,013	−0,015	−0,019	−0,024	−0,034	−0,046	−0,081	−0,122
4	−0,007	−0,008	−0,008	−0,009	−0,010	−0,012	−0,016	−0,020	−0,028	−0,038	−0,066	−0,100
5	−0,005	−0,005	−0,006	−0,006	−0,007	−0,009	−0,011	−0,014	−0,020	−0,028	−0,048	−0,073

TABELA C.7 Valores para $\log[\varphi^{(0)}]$

T_r \ P_r	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	−3,708	−4,104	−4,402	−4,575	−4,697	−5,076	−5,346	−5,412	−5,467	−5,512	−5,551	−5,584	−5,613
0,35	−2,472	−2,868	−3,166	−3,339	−3,461	−3,842	−4,115	−4,183	−4,239	−4,285	−4,325	−4,359	−4,390
0,4	−1,566	−1,962	−2,261	−2,434	−2,557	−2,939	−3,214	−3,283	−3,340	−3,387	−3,428	−3,464	−3,495
0,45	−0,879	−1,276	−1,574	−1,748	−1,871	−2,254	−2,531	−2,601	−2,658	−2,707	−2,748	−2,784	−2,816
0,5	−0,344	−0,741	−1,040	−1,214	−1,336	−1,721	−1,999	−2,070	−2,128	−2,177	−2,219	−2,256	−2,288
0,55	−0,008	−0,315	−0,614	−0,788	−0,911	−1,296	−1,576	−1,647	−1,705	−1,755	−1,798	−1,835	−1,868
0,6	−0,007	−0,016	−0,269	−0,443	−0,566	−0,952	−1,233	−1,304	−1,363	−1,413	−1,456	−1,494	−1,527
0,65	−0,005	−0,013	−0,026	−0,160	−0,283	−0,670	−0,951	−1,023	−1,082	−1,132	−1,176	−1,214	−1,248
0,7	−0,004	−0,010	−0,021	−0,032	−0,043	−0,435	−0,717	−0,789	−0,848	−0,899	−0,942	−0,981	−1,015
0,75	−0,003	−0,009	−0,017	−0,026	−0,035	−0,237	−0,520	−0,592	−0,652	−0,703	−0,746	−0,785	−0,819
0,8	−0,003	−0,007	−0,014	−0,021	−0,029	−0,076	−0,354	−0,426	−0,486	−0,537	−0,581	−0,619	−0,654
0,85	−0,002	−0,006	−0,012	−0,018	−0,024	−0,062	−0,213	−0,285	−0,345	−0,396	−0,440	−0,479	−0,513
0,9	−0,002	−0,005	−0,010	−0,015	−0,020	−0,052	−0,111	−0,166	−0,225	−0,276	−0,320	−0,359	−0,393
0,93	−0,002	−0,005	−0,009	−0,014	−0,018	−0,047	−0,099	−0,122	−0,163	−0,214	−0,258	−0,296	−0,330
0,95	−0,002	−0,004	−0,008	−0,013	−0,017	−0,044	−0,092	−0,113	−0,136	−0,176	−0,220	−0,258	−0,292
0,97	−0,002	−0,004	−0,008	−0,012	−0,016	−0,041	−0,086	−0,105	−0,126	−0,148	−0,185	−0,223	−0,256
0,98	−0,002	−0,004	−0,008	−0,012	−0,016	−0,040	−0,083	−0,101	−0,121	−0,142	−0,168	−0,206	−0,240
0,99	−0,001	−0,004	−0,007	−0,011	−0,015	−0,038	−0,080	−0,098	−0,117	−0,137	−0,159	−0,191	−0,224
1	−0,001	−0,004	−0,007	−0,011	−0,015	−0,037	−0,077	−0,095	−0,113	−0,132	−0,152	−0,176	−0,209
1,01	−0,001	−0,004	−0,007	−0,011	−0,014	−0,036	−0,075	−0,091	−0,109	−0,127	−0,146	−0,168	−0,195
1,02	−0,001	−0,003	−0,007	−0,010	−0,014	−0,035	−0,073	−0,088	−0,105	−0,122	−0,141	−0,161	−0,184
1,03	−0,001	−0,003	−0,007	−0,010	−0,013	−0,034	−0,070	−0,086	−0,101	−0,118	−0,136	−0,154	−0,175
1,05	−0,001	−0,003	−0,006	−0,009	−0,013	−0,032	−0,066	−0,080	−0,095	−0,110	−0,126	−0,143	−0,161
1,1	−0,001	−0,003	−0,005	−0,008	−0,011	−0,028	−0,057	−0,069	−0,081	−0,093	−0,106	−0,120	−0,133
1,15	−0,001	−0,002	−0,005	−0,007	−0,009	−0,024	−0,049	−0,059	−0,069	−0,080	−0,091	−0,102	−0,113
1,2	−0,001	−0,002	−0,004	−0,006	−0,008	−0,021	−0,042	−0,051	−0,060	−0,069	−0,078	−0,088	−0,097
1,3	−0,001	−0,002	−0,003	−0,005	−0,006	−0,016	−0,033	−0,039	−0,046	−0,052	−0,059	−0,066	−0,073
1,4	−0,001	−0,001	−0,003	−0,004	−0,005	−0,013	−0,025	−0,030	−0,035	−0,040	−0,046	−0,051	−0,056
1,5	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,004	−0,010	−0,020	−0,024	−0,028	−0,032	−0,035	−0,039	−0,043
1,6	0,000	−0,001	−0,002	−0,002	−0,003	−0,008	−0,016	−0,019	−0,022	−0,025	−0,028	−0,031	−0,034
1,7	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,002	−0,006	−0,012	−0,015	−0,017	−0,020	−0,022	−0,024	−0,027
1,8	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,005	−0,010	−0,012	−0,014	−0,015	−0,017	−0,019	−0,021
1.9	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,004	−0,008	−0,009	−0,011	−0,012	−0,014	−0,015	−0,016
2	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,001	−0,003	−0,006	−0,007	−0,008	−0,009	−0,011	−0,012	−0,013
2,25	0,000	0,000	0,000	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,004	−0,004	−0,005	−0,005	−0,006	−0,006
2,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,001	−0,002	−0,002	−0,002	−0,002	−0,002
2,75	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0.000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002
3,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004
4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005
5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,006

TABELA C.7 Continuação

T_r	P_r 1,2	1,3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	−5,638	−5,660	−5,680	−5,697	−5,733	−5,759	−5,793	−5,810	−5,810	−5,782	−5,647	−5,462
0,35	−4,416	−4,440	−4,460	−4,479	−4,518	−4,548	−4,588	−4,611	−4,623	−4,608	−4,505	−4,352
0,4	−3,522	−3,546	−3,568	−3,588	−3,629	−3,661	−3,707	−3,735	−3,757	−3,752	−3,673	−3,545
0,45	−2,845	−2,870	−2,892	−2,913	−2,956	−2,990	−3,039	−3,071	−3,101	−3,104	−3,046	−2,938
0,5	−2,317	−2,343	−2,366	−2,387	−2,432	−2,468	−2,520	−2,555	−2,592	−2,601	−2,559	−2,468
0,55	−1,897	−1,924	−1,947	−1,969	−2,015	−2,052	−2,107	−2,145	−2,187	−2,201	−2,173	−2,095
0,6	−1,557	−1,584	−1,608	−1,630	−1,677	−1,715	−1,773	−1,812	−1,859	−1,878	−1,861	−1,795
0,65	−1,278	−1,305	−1,329	−1,352	−1,400	−1,439	−1,498	−1,539	−1,589	−1,612	−1,604	−1,549
0,7	−1,045	−1,073	−1,097	−1,120	−1,169	−1,208	−1,269	−1,312	−1,365	−1,391	−1,391	−1,344
0,75	−0,850	−0,877	−0,902	−0,925	−0,974	−1,015	−1,076	−1,121	−1,176	−1,204	−1,212	−1,172
0,8	−0,684	−0,712	−0,737	−0,760	−0,810	−0,851	−0,913	−0,958	−1,016	−1,046	−1,060	−1,026
0,85	−0,544	−0,572	−0,597	−0,620	−0,670	−0,711	−0,774	−0,820	−0,879	−0,911	−0,929	−0,901
0,9	−0,424	−0,452	−0,477	−0,500	−0,550	−0,591	−0,654	−0,700	−0,761	−0,794	−0,817	−0,793
0,93	−0,361	−0,389	−0,414	−0,437	−0,486	−0,527	−0,591	−0,637	−0,698	−0,732	−0,756	−0,735
0,95	−0,322	−0,350	−0,375	−0,398	−0,447	−0,488	−0,552	−0,598	−0,659	−0,693	−0,719	−0,699
0,97	−0,287	−0,314	−0,339	−0,362	−0,411	−0,452	−0,515	−0,561	−0,622	−0,657	−0,683	−0,665
0,98	−0,270	−0,297	−0,322	−0,344	−0,393	−0,434	−0,497	−0,543	−0,604	−0,639	−0,666	−0,649
0,99	−0,254	−0,281	−0,305	−0,328	−0,377	−0,417	−0,480	−0,526	−0,587	−0,622	−0,650	−0,633
1	−0,238	−0,265	−0,289	−0,312	−0,360	−0,401	−0,463	−0,509	−0,570	−0,605	−0,634	−0,617
1,01	−0,224	−0,250	−0,274	−0,297	−0,345	−0,385	−0,447	−0,493	−0,554	−0,589	−0,618	−0,602
1,02	−0,210	−0,236	−0,260	−0,282	−0,330	−0,370	−0,432	−0,477	−0,538	−0,573	−0,603	−0,588
1,03	−0,199	−0,223	−0,246	−0,268	−0,315	−0,355	−0,417	−0,462	−0,523	−0,558	−0,588	−0,573
1,05	−0,180	−0,201	−0,222	−0,242	−0,288	−0,327	−0,388	−0,433	−0,493	−0,529	−0,559	−0,546
1,1	−0,148	−0,163	−0,178	−0,193	−0,232	−0,267	−0,324	−0,368	−0,427	−0,462	−0,493	−0,482
1,15	−0,125	−0,136	−0,148	−0,160	−0,191	−0,220	−0,272	−0,312	−0,369	−0,403	−0,435	−0,426
1,2	−0,106	−0,116	−0,126	−0,135	−0,160	−0,184	−0,229	−0,266	−0,319	−0,352	−0,384	−0,377
1,3	−0,080	−0,086	−0,093	−0,100	−0,117	−0,134	−0,167	−0,195	−0,239	−0,269	−0,299	−0,293
1,4	−0,061	−0,066	−0,071	−0,076	−0,089	−0,101	−0,125	−0,146	−0,181	−0,205	−0,231	−0,226
1,5	−0,047	−0,051	−0,055	−0,059	−0,068	−0,077	−0,095	−0,111	−0,138	−0,157	−0,178	−0,173
1,6	−0,037	−0,040	−0,043	−0,046	−0,053	−0,060	−0,073	−0,085	−0,105	−0,120	−0,136	−0,129
1,7	−0,029	−0,031	−0,033	−0,036	−0,041	−0,046	−0,056	−0,065	−0,081	−0,092	−0,102	−0,094
1,8	−0,023	−0,024	−0,026	−0,028	−0,032	−0,036	−0,044	−0,050	−0,061	−0,069	−0,075	−0,066
1,9	−0,018	−0,019	−0,020	−0,022	−0,025	−0,028	−0,033	−0,038	−0,046	−0,052	−0,054	−0,043
2	−0,014	−0,015	−0,016	−0,017	−0,019	−0,021	−0,025	−0,029	−0,034	−0,037	−0,036	−0,024
2,25	−0,007	−0,007	−0,008	−0,008	−0,009	−0,010	−0,011	−0,012	−0,013	−0,013	−0,005	0,010
2,5	−0,002	−0,002	−0,002	−0,002	−0,003	−0,003	−0,003	−0,002	0,000	0,003	0,014	0,031
2,75	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,008	0,012	0,026	0,044
3	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,005	0,007	0,009	0,013	0,018	0,034	0,053
3,5	0,005	0,005	0,006	0,006	0,007	0,008	0,011	0,013	0,019	0,025	0,042	0,061
4	0,006	0,006	0,007	0,007	0,009	0,010	0,013	0,016	0,022	0,028	0,045	0,064
5	0,006	0,007	0,007	0,008	0,009	0,011	0,014	0,016	0,022	0,029	0,045	0,062

TABELA C.8 Valores para $\log [\varphi^{(1)}]^*$

T_r \ P_r	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1
0,3	−8,779	−8,779	−8,780	−8,781	−8,782	−8,787	−8,796	−8,799	−8,803	−8,806	−8,810	−8,813	−8,817
0,35	−6,526	−6,527	−6,528	−6,529	−6,530	−6,536	−6,546	−6,550	−6,554	−6,558	−6,562	−6,566	−6,570
0,4	−4,912	−4,913	−4,914	−4,915	−4,916	−4,922	−4,932	−4,936	−4,941	−4,945	−4,949	−4,953	−4,957
0,45	−3,726	−3,726	−3,727	−3,728	−3,729	−3,736	−3,746	−3,750	−3,754	−3,758	−3,762	−3,766	−3,770
0,5	−2,838	−2,838	−2,839	−2,840	−2,841	−2,847	−2,857	−2,861	−2,865	−2,868	−2,872	−2,876	−2,880
0,55	−0,013	−2,163	−2,164	−2,165	−2,166	−2,171	−2,181	−2,184	−2,188	−2,192	−2,196	−2,199	−2,203
0,6	−0,009	−0,023	−1,644	−1,645	−1,646	−1,651	−1,660	−1,664	−1,667	−1,671	−1,674	−1,678	−1,681
0,65	−0,006	−0,015	−0,031	−1,241	−1,241	−1,247	−1,255	−1,258	−1,262	−1,265	−1,268	−1,272	−1,275
0,7	−0,004	−0,010	−0,021	−0,032	−0,044	−0,929	−0,937	−0,940	−0,943	−0,946	−0,949	−0,952	−0,955
0,75	−0,003	−0,007	−0,014	−0,022	−0,030	−0,677	−0,685	−0,688	−0,691	−0,694	−0,697	−0,700	−0,703
0,8	−0,002	−0,005	−0,010	−0,015	−0,020	−0,056	−0,484	−0,487	−0,490	−0,493	−0,496	−0,498	−0,501
0,85	−0,001	−0,003	−0,006	−0,010	−0,013	−0,036	−0,324	−0,327	−0,330	−0,332	−0,335	−0,338	−0,341
0,9	−0,001	−0,002	−0,004	−0,006	−0,009	−0,023	−0,053	−0,199	−0,202	−0,204	−0,207	−0,210	−0,212
0,93	−0,001	−0,002	−0,003	−0,005	−0,007	−0,017	−0,037	−0,048	−0,138	−0,141	−0,143	−0,146	−0,149
0,95	−0,001	−0,001	−0,003	−0,004	−0,005	−0,014	−0,030	−0,037	−0,046	−0,103	−0,106	−0,108	−0,111
0,97	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,004	−0,011	−0,023	−0,029	−0,034	−0,042	−0,072	−0,075	−0,077
0,98	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,004	−0,010	−0,020	−0,025	−0,030	−0,035	−0,056	−0,059	−0,062
0,99	0,000	−0,001	−0,002	−0,003	−0,003	−0,009	−0,018	−0,021	−0,025	−0,030	−0,034	−0,044	−0,047
1	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,003	−0,008	−0,015	−0,018	−0,022	−0,025	−0,028	−0,031	−0,034
1,01	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,003	−0,007	−0,013	−0,016	−0,018	−0,021	−0,023	−0,024	−0,023
1,02	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,002	−0,006	−0,011	−0,013	−0,015	−0,017	−0,018	−0,019	−0,018
1,03	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,002	−0,005	−0,009	−0,011	−0,012	−0,013	−0,014	−0,014	−0,013
1,05	0,000	0,000	−0,001	−0,001	−0,001	−0,003	−0,006	−0,006	−0,007	−0,007	−0,007	−0,007	−0,005
1,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,007	0,009
1,15	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,006	0,008	0,009	0,011	0,014	0,016	0,019
1,2	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,004	0,009	0,012	0,014	0,017	0,020	0,023	0,026
1,3	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,007	0,014	0,017	0,020	0,023	0,027	0,030	0,034
1,4	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,008	0,016	0,020	0,023	0,027	0,030	0,034	0,038
1,5	0,000	0,001	0,002	0,003	0,003	0,008	0,017	0,021	0,024	0,028	0,032	0,036	0,039
1,6	0,000	0,001	0,002	0,003	0,003	0,009	0,018	0,021	0,025	0,029	0,032	0,036	0,040
1,7	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,009	0,018	0,021	0,025	0,029	0,032	0,036	0,039
1,8	0,000	0,001	0,002	0,003	0,003	0,009	0,018	0,021	0,025	0,028	0,032	0,035	0,039
1,9	0,000	0,001	0,002	0,003	0,003	0,009	0,017	0,021	0,024	0,028	0,031	0,034	0,038
2	0,000	0,001	0,002	0,003	0,003	0,008	0,017	0,020	0,024	0,027	0,030	0,034	0,037
2,25	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,008	0,016	0,019	0,022	0,025	0,028	0,031	0,034
2,5	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,007	0,015	0,018	0,020	0,023	0,026	0,029	0,032
2,75	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,007	0,014	0,016	0,019	0,022	0,024	0,027	0,030
3	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,006	0,013	0,015	0,018	0,020	0,023	0,025	0,028
3,5	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,006	0,011	0,013	0,016	0,018	0,020	0,022	0,024
4	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,005	0,010	0,012	0,014	0,016	0,018	0,020	0,022
5	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,004	0,008	0,010	0,011	0,013	0,015	0,016	0,018

TABELA C.8 Continuação

T_r	P_r 1,2	1,3	1,4	1,5	1,75	2	2,5	3	4	5	7,5	10
0,3	−8,820	−8,824	−8,827	−8,831	−8,840	−8,848	−8,866	−8,883	−8,918	−8,953	−9,039	−9,126
0,35	−6,574	−6,578	−6,582	−6,586	−6,596	−6,606	−6,625	−6,645	−6,685	−6,724	−6,822	−6,919
0,4	−4,961	−4,965	−4,969	−4,973	−4,984	−4,994	−5,014	−5,034	−5,075	−5,115	−5,214	−5,312
0,45	−3,774	−3,778	−3,782	−3,786	−3,796	−3,806	−3,826	−3,846	−3,885	−3,924	−4,020	−4,115
0,5	−2,884	−2,888	−2,892	−2,896	−2,905	−2,915	−2,934	−2,953	−2,990	−3,027	−3,119	−3,208
0,55	−2,207	−2,210	−2,214	−2,218	−2,227	−2,236	−2,254	−2,272	−2,307	−2,342	−2,427	−2,510
0,6	−1,685	−1,688	−1,692	−1,695	−1,704	−1,712	−1,729	−1,746	−1,779	−1,812	−1,891	−1,967
0,65	−1,278	−1,281	−1,285	−1,288	−1,296	−1,304	−1,320	−1,336	−1,367	−1,397	−1,470	−1,540
0,7	−0,959	−0,962	−0,965	−0,968	−0,975	−0,983	−0,998	−1,013	−1,041	−1,069	−1,137	−1,201
0,75	−0,705	−0,708	−0,711	−0,714	−0,721	−0,728	−0,742	−0,756	−0,783	−0,809	−0,870	−0,929
0,8	−0,504	−0,507	−0,510	−0,512	−0,519	−0,526	−0,539	−0,551	−0,576	−0,600	−0,656	−0,709
0,85	−0,343	−0,346	−0,348	−0,351	−0,357	−0,364	−0,376	−0,388	−0,410	−0,432	−0,483	−0,530
0,9	−0,215	−0,217	−0,220	−0,222	−0,228	−0,234	−0,245	−0,256	−0,277	−0,296	−0,342	−0,384
0,93	−0,151	−0,154	−0,156	−0,158	−0,164	−0,170	−0,180	−0,191	−0,210	−0,228	−0,270	−0,310
0,95	−0,114	−0,116	−0,118	−0,121	−0,126	−0,132	−0,142	−0,151	−0,170	−0,187	−0,227	−0,265
0,97	−0,080	−0,082	−0,084	−0,087	−0,092	−0,097	−0,107	−0,116	−0,133	−0,150	−0,188	−0,223
0,98	−0,064	−0,067	−0,069	−0,071	−0,076	−0,081	−0,090	−0,099	−0,116	−0,132	−0,169	−0,203
0,99	−0,050	−0,052	−0,054	−0,056	−0,061	−0,066	−0,075	−0,084	−0,100	−0,115	−0,151	−0,184
1	−0,036	−0,038	−0,040	−0,042	−0,047	−0,052	−0,060	−0,069	−0,084	−0,099	−0,134	−0,166
1,01	−0,024	−0,026	−0,028	−0,030	−0,034	−0,038	−0,047	−0,054	−0,069	−0,084	−0,117	−0,149
1,02	−0,015	−0,015	−0,016	−0,018	−0,022	−0,026	−0,033	−0,041	−0,055	−0,069	−0,102	−0,132
1,03	−0,010	−0,007	−0,007	−0,008	−0,011	−0,014	−0,021	−0,028	−0,042	−0,055	−0,086	−0,116
1,05	−0,002	0,002	0,006	0,008	0,009	0,007	0,001	−0,005	−0,017	−0,029	−0,058	−0,085
1,1	0,012	0,016	0,020	0,025	0,035	0,041	0,044	0,042	0,035	0,026	0,004	−0,019
1,15	0,022	0,026	0,030	0,034	0,046	0,056	0,069	0,074	0,074	0,069	0,054	0,036
1,2	0,029	0,033	0,037	0,041	0,052	0,064	0,082	0,093	0,101	0,102	0,093	0,081
1,3	0,038	0,041	0,045	0,049	0,060	0,071	0,091	0,109	0,131	0,142	0,150	0,148
1,4	0,041	0,045	0,049	0,053	0,063	0,074	0,094	0,112	0,141	0,161	0,183	0,191
1,5	0,043	0,047	0,051	0,055	0,064	0,074	0,094	0,112	0,143	0,167	0,202	0,218
1,6	0,043	0,047	0,051	0,055	0,064	0,074	0,092	0,110	0,142	0,167	0,210	0,234
1,7	0,043	0,047	0,050	0,054	0,063	0,072	0,090	0,107	0,138	0,165	0,213	0,242
1,8	0,042	0,046	0,049	0,053	0,062	0,070	0,087	0,104	0,134	0,161	0,212	0,246
1,9	0,041	0,045	0,048	0,052	0,060	0,068	0,085	0,101	0,130	0,157	0,209	0,246
2	0,040	0,044	0,047	0,050	0,058	0,066	0,082	0,097	0,126	0,152	0,205	0,244
2,25	0,037	0,040	0,043	0,046	0,054	0,061	0,076	0,090	0,116	0,141	0,193	0,234
2,5	0,035	0,037	0,040	0,043	0,050	0,057	0,070	0,083	0,108	0,130	0,181	0,222
2,75	0,032	0,035	0,037	0,040	0,046	0,053	0,065	0,077	0,100	0,121	0,169	0,210
3	0,030	0,032	0,035	0,037	0,043	0,049	0,061	0,072	0,093	0,114	0,159	0,199
3,5	0,026	0,028	0,031	0,033	0,038	0,043	0,053	0,063	0,082	0,101	0,142	0,179
4	0,023	0,025	0,027	0,029	0,034	0,038	0,048	0,057	0,074	0,090	0,128	0,163
5	0,019	0,021	0,022	0,024	0,028	0,032	0,039	0,047	0,061	0,075	0,108	0,138

APÊNDICE D

Sistemas de Unidades

O sistema de unidades de uso mais freqüente em trabalhos científicos é o Sistema Internacional, ou SI. O sistema de unidades SI utiliza sete dimensões *primárias*: *m*, *s*, *kg*, *kgmol*, *K*, *amp* e *cd*, apresentadas na Tabela D.1. Cada uma dessas dimensões primárias é definida em termos de algum padrão de medida. Por exemplo, o metro é definido como o comprimento correspondente a 1.650.763,73 vezes o comprimento de onda de uma determinada emissão no espectro do ^{86}Kr. Além disso, na coluna intitulada "unidades do SI", algumas unidades *secundárias* pertinentes são apresentadas em termos das dimensões primárias desse sistema de medidas. Além do SI, existem outros sistemas de unidades que são utilizados pelos engenheiros. As unidades de algumas variáveis termodinâmicas são apresentadas na Tabela D.1 em três sistemas de unidades: SI, CGS e unidades inglesas.

TABELA D.1 Variáveis Freqüentemente Utilizadas em Termodinâmica e Suas Respectivas Unidades

Variável	Unidades do SI	Dimensões Primárias do SI	Unidades do CGS	Unidades Inglesas
Comprimento	metro [m]	M	centímetro [cm]	pé [ft]
Tempo	segundo [s]	S	segundo [s]	segundo [s]
Massa	quilograma [kg]	kg	grama [g]	libra massa [lb_m] ou slug [sl]
Mol	kgmol	kgmol	gmol	lb mol
Temperatura				
Absoluta	Kelvin [K]	K	Kelvin [K]	Rankine [°R]
Relativa	Celsius [°C]		Celsius [°C]	Fahrenheit [°F]
Força	newton [N]	kgm/s^2	dina [dyn]	libra força [lb_F]
energia	joule	kgm^2/s^2	erg	pé libra [ft lb_F] ou Unidade Térmica Inglesa [BTU]
pressão	pascal [Pa]	kg/ms^2	dyn/cm^2	libra força por polegada quadrada [PSI]
potência	watt [W]	kgm^2/s^3	erg/s	ft lb_f/s BTU/s
concentração		$kgmol/m^3$	$gmol/cm^3$	$lbmol/ft^3$
densidade		kg/m^3	g/cm^3	lb/ft^3

Na maioria dos casos, é fácil fazer a conversão entre os sistemas de unidades SI e CGS. Por exemplo, a forma da segunda lei de Newton de que a força, *F*, é igual à massa, *m*, vezes a aceleração, *a*, é a mesma em ambos os sistemas:

$$F = ma \quad \text{em unidades do SI ou do CGS} \tag{D.1}$$

Assim, a unidade fundamental para força é definida no SI como 1[N] = 1[kg m/s²], como mostra a Tabela D.1. De modo semelhante, no sistema CGS ela é definida como 1[dyn] =

1[g cm/s^2]. Com unidades elétricas e magnéticas, no entanto, a mudança entre os dois sistemas não é tão simples. Na verdade, as leis físicas da natureza podem mudar de forma. Por exemplo, a forma da lei de Coulomb, apresentada no Capítulo 4, depende do sistema de unidades utilizado. No sistema de unidades SI, temos:

$$F_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad \text{em unidades do SI} \tag{D.2}$$

Por outro lado, no sistema de unidades CGS a lei de Coulomb apresenta-se em uma forma mais simples:

$$F_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \qquad \text{em unidades do CGS} \tag{D.3}$$

As forças que afetam o comportamento das moléculas são freqüentemente causadas por interações elétricas. Nesta seção, examinamos as diferenças que se manisfestam nos sistemas de unidades SI e CGS quando lidamos com grandezas elétricas e magnéticas. A origem dessas diferenças está no modo como as unidades são definidas, e conduz às diferentes formas das equações fundamentais, conforme ilustramos anteriormente. Presume-se que, ao entender essas diferenças, você cometerá poucos erros ao calcular quantidades associadas às propriedades elétricas ou magnéticas. Além disso, designamos o sistema de unidades do CGS como unidades *gaussianas* para distingui-las de outras unidades elétricas e magnéticas que foram incorporadas ao sistema de unidades CGS. Para o eletromagnetismo, o sistema de unidades gaussianas é mais simples e melhor, do ponto de vista pedagógico, do que as unidades do SI. Por isso é que as unidades gaussianas foram utilizadas no Capítulo 4, quando relacionamos as características elétricas da matéria com as propriedades termodinâmicas — ao contrário das outras partes deste livro em que as unidades do SI são utilizadas.

As duas forças básicas que atuam sobre cargas são de natureza elétrica e magnética. A força elétrica, dada pela lei de Coulomb, pode ser escrita como:

$$F_{12} = k_E \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \tag{D.4}$$

onde k_E é uma constante de proporcionalidade. Analogamente, a força magnética por comprimento, f, entre dois fios pelos quais passam as correntes I_1 e I_2, é dada por:

$$f_{12} = 2k_M \frac{I_1 I_2}{r} \tag{D.5}$$

onde k_M é uma constante de proporcionalidade. As duas constantes de proporcionalidade, k_E e k_M, determinam o sistema de unidades, isto é, relacionam as unidades de carga e corrente, no lado direito das Equações D.4 e D.5, às unidades de força. Além disso, a razão entre elas é fixada pelas leis da Física e corresponde a

$$\frac{k_E}{k_M} = c^2 \tag{D.6}$$

onde c é a velocidade da luz. Em ambos os sistemas de unidades, o SI e o CGS (gaussianas), as unidades de força e distância estão bem definidas. Além disso, escolhemos a unidade de corrente para ser carga por segundo; assim, as Equações D.4 a D.6 têm somente um parâmetro a ser especificado. A dificuldade de se fazer a conversão do sistema de unidades SI para o CGS (gaussiano) deve-se ao fato de cada um dos sistemas escolher um parâmetro diferente para especificar essas equações. *Em unidades CGS, k_E tem um valor igual a 1 e é adimensional.* Um exame minucioso da Equação D.4 mostra que as unidades de carga são, então, definidas como:

$$\text{unidade de carga no sistema cgs} = \sqrt{\text{dyn}}\ \text{cm} = \text{g}^{1/2}\,\text{cm}^{3/2}/\text{s} \equiv \text{esu}$$

A expressão anterior define a unidade de carga como a unidade eletrostática [esu].[1] Ela está diretamente relacionada com as unidades primárias do sistema de unidades CGS. A Equação D.4 se reduz a:

[1]Freqüentemente, utiliza-se o termo alternativo, "statcoulomb", para designar esta unidade.

$$F_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \qquad \text{unidades do CGS} \tag{D.7}$$

Neste livro, a Equação D.7 é idêntica à Equação 4.8. Neste sistema de unidades, as correntes são iguais a 1 esu/s. Usando-se a Equação D.6, a força magnética por comprimento f entre dois fios pelos quais passam as correntes I_1 e I_2 é dada por

$$f_{12} = \frac{2I_1 I_2}{c^2 r} \qquad \text{unidades do CGS} \tag{D.8}$$

Por outro lado, a fim de especificar o parâmetro restante nas Equações D.4 a D.6, o sistema de unidades SI define uma *nova* unidade para a corrente, o ampère [A]. O ampère é definido de modo que a constante de proporcionalidade na Equação D.5 torna-se:

$$k_M = 10^{-7}[\text{N/A}^2] \equiv \frac{\mu_0}{4\pi} \qquad \text{unidades do SI} \tag{D.9}$$

A definição dada na Equação D.9 também inclui o valor de k_M em termos da permeabilidade do vácuo, μ_0. A unidade de carga no sistema de unidades SI, que corresponde a 1 [As], é definida como coulomb [C]. Da Equação D.6, temos que a constante de proporcionalidade na Equação D.4 é igual a:

$$k_E = c^2 \left(10^{-7}[\text{N/A}^2]\right) \equiv \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \qquad \text{unidades do SI} \tag{D.10}$$

A definição na Equação D.10 inclui o valor da permissividade do vácuo, ε_0.[2] Assim, no sistema SI, a Equação D.4 transforma-se em

$$F_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad \text{unidades do SI} \tag{D.11}$$

enquanto a força magnética por comprimento f entre dois fios pelos quais passam as correntes I_1 e I_2 é dada por

$$f_{12} = \frac{2\mu_0 I_1 I_2}{4\pi r} \qquad \text{unidades do SI} \tag{D.12}$$

O Exemplo D.1 ilustra os cálculos da energia potencial coulombiana em cada um dos sistemas de unidades e mostra que os dois sistemas de unidades são, de fato, consistentes.

TABELA D.2 Conversão entre Unidades do CGS (de Gauss) e Unidades do SI

Grandeza		Unidades do CGS (Gaussianas)	Unidades do SI	Fator de Conversão: SI = CGS Multiplicado por
Carga	Q	$\sqrt{\text{dyn}}$ cm = $\text{g}^{1/2}$ $\text{cm}^{3/2}$/s ≡ **esu**	C	$3{,}34 \times 10^{-10}$
Corrente	I	$\sqrt{\text{dyn}}$ cm/s = $\text{g}^{1/2}$ $\text{cm}^{3/2}/\text{s}^2$ = esu/s	A = C/s	$3{,}34 \times 10^{-10}$
Potência	W	erg/s = dyn cm/s = gcm^2/s^3	J/s = W	$1{,}00 \times 10^{-7}$
Potencial elétrico	E	$\sqrt{\text{dyn}}$	V = J/C	300
Resistência	R	s/cm	Ω = V/J	$8{,}99 \times 10^{11}$
Momento de dipolo	μ*	$\text{g}^{1/2}\text{cm}^{5/2}$/s = esu cm	C m	$3{,}34 \times 10^{-12}$
Polarizabilidade	α	cm^3	$\text{C}^2\text{m}^2/\text{J}$	$1{,}11 \times 10^{-16}$
Campo magnético	β	$\sqrt{\text{dyn}}$ /cm ≡ **gauss**	Tesla	$1{,}00 \times 10^{-4}$

*A unidade que se costuma usar para o momento de dipolo é o debye [D]. 1 [D] = 10^{-18} [esu cm].

[2]A origem dos termos permeabilidade e permissividade do vácuo remonta aos tempos em que os cientistas consideravam que o espaço era constituído por uma substância material chamada "éter".

Para o vácuo, a transformação entre as unidade do CGS (gaussianas) e as unidades do SI é feita simplesmente substituindo-se $\varepsilon_0 \rightarrow 1/(4\pi)$ e $\mu_0 \rightarrow 4\pi/c^2$. Para materiais dielétricos e magnéticos, a conversão entre as duas grandezas não é tão fácil. Para detalhes, veja um livro de eletromagnetismo.[3] Um conjunto resumido de fatores de conversão entre as unidades do CGS e do SI, que são relevantes para grandezas discutidas neste livro, é dado na Tabela D.2. A conveniência das unidades gaussianas é ilustrada pelo fato de que todas as grandezas apresentadas na Tabela D.2 podem ser relacionadas com as três unidades fundamentais do sistema CGS — cm, g e s.

▶ EXEMPLO D.1
Cálculos Eletrostáticos em Unidades Gaussianas e do SI:

Considere um íon negativo com uma carga -1 e um íon positivo com uma carga $+1$ que estão separados por 1 nm. Calcule a energia potencial entre os dois íons usando unidades do SI e unidades do CGS (gaussianas).

SOLUÇÃO Em unidades do SI, a carga de um íon $+1$ ou -1 vale aproximadamente $1{,}60 \times 10^{-19}$[C]. A permissividade do vácuo é igual a $e_0 = 8{,}85 \times 10^{-19}[\mathrm{C^2/(Jm)}]$. Assim, a Equação D.11 pode ser escrita como:

$$\Gamma_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{(1{,}60 \times 10^{-19}\,[\mathrm{C}])\,(1{,}60 \times 10^{-19}\,[\mathrm{C}])}{(4\pi)\,(8{,}85 \times 10^{-19}\,[\mathrm{C^2/(Jm)}])\,(10^{-9}[\mathrm{m}])} = -2{,}30 \times 10^{-19}\,[\mathrm{J}] \qquad \text{(ED.1)}$$

A carga iônica unitária em unidades do CGS pode ser encontrada a partir da Tabela D.2:

$$(1{,}60 \times 10^{-19}\,[\mathrm{C}])\left(\frac{[\mathrm{esu}]}{3{,}34 \times 10^{-10}\,[\mathrm{C}]}\right) = 4{,}80 \times 10^{-9}\,[\mathrm{esu}]$$

Assim, a Equação D.7 torna-se:

$$\Gamma_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{r} = \frac{(-4{,}80 \times 10^{-9}\,[\mathrm{esu}])\,(4{,}80 \times 10^{-9}\,[\mathrm{esu}])}{10^{-7}\,[\mathrm{cm}]} = -2{,}30 \times 10^{-12}\,[\mathrm{erg}] \qquad \text{(ED.2)}$$

Como 1 [erg] = 1 g cm^2/s^2 = 1×10^{-7} [J], as Expressões ED.1 e ED.2 são equivalentes. ◀

[3]John D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3.ª ed., Nova York: Wiley (1999).

APÊNDICE E

Programa ThermoSolver

E.1 DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

Instalação do Programa

Requisitos: Windows 95 ou uma versão mais moderna
Recomendações: Pentium 200 MHz ou mais rápido, 16 MB RAM

Características

- Inclui propriedades termodinâmicas para mais de 300 compostos.
- Pode-se realizar o cálculo da pressão de saturação de qualquer substância presente no banco de dados.
- Inclui a solução das equações de estado de Peng–Robinson e Lee–Kesler.
- Podem ser calculados coeficientes de fugacidade para substâncias puras ou misturas.
- Modelos da energia de Gibbs podem ser ajustados a dados de equilíbrio líquido–vapor isotérmicos ou isobáricos. Conjuntos de dados experimentais estão disponíveis. Os resultados podem ser colocados em forma gráfica.
- Cálculos de ponto de bolha e de ponto de orvalho.
- Cálculos de constante de equilíbrio (K_T).
- Cálculos envolvendo o equilíbrio com reação química.
- As equações utilizadas nos cálculos podem ser visualizadas.

A instalação pode ser feita facilmente, utilizando-se o CD fornecido junto com o livro. Se o processo de *setup* não começar automaticamente, clique duas vezes em **Setup.exe**. Uma vez que o processo de *setup* tenha sido iniciado, siga as instruções que aparecerem na tela. Este processo só precisa ser feito uma vez, quando da instalação do programa. Uma vez que o programa tenha sido instalado, pode-se consultar a documentação que vem com o programa para uma informação mais detalhada, incluindo janelas de auxílio e a descrição dos métodos numéricos usados para resolver os problemas.

Uso do Programa

Para começar, clique **Start** (**Iniciar**), **Programs** (**Programas**), **ThermoSolver** e clique no ícone do programa ThermoSolver. O Menu Thermodynamics aparecerá. A partir desse ponto, oito programas estão disponíveis para escolha:

Species Database (Banco de Dados de Substâncias)
As propriedades termodinâmicas de mais de 300 substâncias estão disponíveis nesse programa. Escolha uma substância na lista acionada pela seta apontada para baixo que aparece na tela; a lista está ordenada pela fórmula química reduzida, de modo que "Ethanol" (Etanol) será encontrado em "C2H6O". *Use a barra de rolagem ao lado da lista para escolher de forma rápida a substância.*

O Banco de Dados fornece todos os dados termodinâmicos usados no resto do programa. Assim, se uma substância não está disponível em qualquer outra parte do ThermoSolver, isto pode se dever a duas causas: ou a substância não tem preenchidos todos os campos que se-

jam necessários para o cálculo, ou a substância não está no banco de dados. Pode-se editar o banco de dados. Quando o Banco de Dados das Substâncias for fechado, o programa perguntará se as mudanças devem ser salvas.

Uma vez que uma substância é escolhida, as propriedades termodinâmicas são mostradas. Escolha uma das três abas para ver **General Properties (Propriedades Gerais), Energy Properties (Propriedades de Energia)** ou **Heat Capacity Properties (Propriedades de Capacidade Calorífica)**. Caso um campo esteja em branco, é porque ele não é fornecido para a dada substância.

Na aba **General Properties**, as constantes de Antoine são mostradas para uma dada base logarítmica e para um certo conjunto de unidades. Clique no botão **Antoine Eqn** na parte inferior da janela para ver a forma geral da equação de Antoine. A temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico também serão mostrados.

Na aba **Heat Capacity**, são fornecidas as constantes para uma equação generalizada para o cálculo da capacidade calorífica. Clique no botão **Cp/R Eqn** na parte inferior da tela para ver a equação generalizada utilizada para o cálculo da capacidade calorífica. A grandeza c_P/R é adimensional e a temperatura tem unidades de K.

Saturation Pressure Calculator (Cálculo da Pressão de Saturação)
Este programa utiliza a equação de Antoine para calcular a pressão de saturação para uma determinada temperatura ou uma temperatura de saturação para uma determinada pressão. Selecione uma substância, entre com a pressão ou a temperatura e clique **Solve (Resolver)** ao lado da variável não especificada.

Equation of State Solver (Resolução de Equações de Estado)
A resolução de equações de estado utiliza duas das propriedades mensuráveis (P, v, T), para se determinar a terceira usando a equação de estado de Peng–Robinson ou a equação de estado de Lee–Kesler. Por exemplo, dadas a pressão e a temperatura de uma substância, pode-se calcular o volume molar. Para usar o programa, escolha primeiro uma substância, entre com dois dos valores de (P, v, T) e clique **Solve (Resolver)** ao lado da terceira variável.

▶ EXEMPLO E.1
Usando a Resolução de uma Equação de Estado para a Determinação de v

Determine o volume molar do hélio a 0°C e 1 atm.

SOLUÇÃO Na lista de substâncias acionada pela seta para baixo que aparece na tela, selecione **He–Helium-4** (He–Hélio-4). Entre "1" para pressão e escolha a unidade **atm**. Entre "273.15 K" para a temperatura. Escolha **L/mol** para unidade de volume molar e clique **Solve (Resolver)** ao lado do campo de volume molar. O resultado é 22.4201 L/mol. Este é o resultado esperado, pois um gás ideal nas CNTP ocupa um volume de 22,4 L/mol. ◀

Fugacity Coefficient Solver (Resolução de Coeficiente de Fugacidade)
A resolução de coeficiente de fugacidade usa a equação de estado de Peng–Robinson ou a equação de estado de Lee–Kesler para calcular o coeficiente de fugacidade. Na janela principal de Fugacity Coefficient Solver adicione uma ou mais substâncias clicando em **Add (Adicionar)**. O programa solicita a entrada do número de moles de uma dada substância previamente escolhida na lista de substâncias acionada pela seta que aponta para baixo que aparece na tela. Continue a adicionar substâncias até que o sistema inteiro esteja representado. Agora, escolha a temperatura e a pressão na parte inferior da janela Fugacity Coefficient Solver. No lado direito da janela, os coeficientes de fugacidade serão mostrados para o sistema em estudo. Os valores do número de moles podem ser mudados diretamente na tabela-resumo.

Quando a opção Peng–Robinson é selecionada, a equação de estado de Peng–Robinson é utilizada para calcular os coeficientes de atividade das substâncias puras (φ_i) e os coeficientes de fugacidade na mistura ($\hat{\varphi}_i$). A equação de estado de Lee–Kesler só pode calcular os coeficientes de fugacidade de substâncias puras.

Models for g^E–Parameter Fitting (Modelos para g^E — Ajuste de Parâmetros)
Este programa determina os parâmetros para os modelos de Margules com um parâmetro, Margules com dois parâmetros, van Laar, Wilson e NRTL. Inicialmente, escolha se P ou T

será mantida constante no tratamento dos dados experimentais. Na próxima janela, os dados experimentais são listados à esquerda e o modelo do coeficiente de atividade e seus parâmetros são listados à direita.

Qualquer um dos conjuntos de dados salvos pode ser selecionado no quadro Experimental Data, através de uma lista acionada pela seta para baixo que aparece no quadro. Para se criar um novo conjunto de dados, clique **New (Novo)**, e entre com os dados na tabela. Dados podem ser copiados e colados do/para o Microsoft Excel. Após selecionar as unidades adequadas, entre com a pressão ou a temperatura constante na parte inferior da janela. Escolha **Save (Salve)** para salvar um novo conjunto de dados — um novo conjunto de dados salvo estará disponível na lista de dados experimentais para todas as futuras sessões do programa. Os conjuntos de dados experimentais incluídos internamente no programa são somente para leitura e não podem ser salvos.

▶ EXEMPLO E.2
Exemplo 8.9 por Meio do ThermoSolver

Verifique o valor do parâmetro, do coeficiente de atividade para a equação de Margules com um parâmetro, encontrado para o sistema binário benzeno (*a*) e cicloexano (*b*) no Exemplo 8.9.

SOLUÇÃO Escolha a opção **Isothermal (Isotérmico)** uma vez que são usados dados a temperatura constante. A janela principal da resolução do coeficiente de atividade de uma mistura binária em ELV aparecerá em seguida. Através da lista acionada pela seta para baixo que aparece no canto superior esquerdo da janela, selecione **Benzene (Benzeno)(*a*) and Cyclohexane (Cicloexano)(*b*)**. Os dados de pressão, x_a e y_a, serão carregados na tabela de dados. Clique **Solve (Resolver)**. O coeficiente A é 1400,75 J/mol, que é o parâmetro ótimo para a equação de Margules com um parâmetro, usando-se a função objetivo em pressão. Para fazer o gráfico da curva que foi ajustada aos dados experimentais, clique **Plot Data (Fazer o Gráfico dos Dados)**. Escolha **Pressure vs Xa (Pressão *versus* Xa)** como a propriedade para você fazer o gráfico e em seguida clique **OK**. ◀

Bubble-Point / Dew-Point Calculations (Cálculos do Ponto de Bolha / Ponto de Orvalho)

Este programa executa os cálculos do ponto de bolha e do ponto de orvalho com diferentes correções de coeficiente de fugacidade e de coeficientes de atividade. Depois que o tipo apropriado de cálculo do ponto de bolha ou do ponto de orvalho foi selecionado, a janela principal aparece.

Adicione uma substância à mistura usando a botão **Add (Adicionar)**. Escolha as correções desejadas de coeficiente de fugacidade e de coeficiente de atividade na parte inferior da janela. Se estiver sendo usado o modelo multicomponente de Wilson, os parâmetros do modelo devem ser fornecidos escolhendo-se **Edit (Editar)** no quadro Wilson Model Parameters. Uma vez que esteja tudo fixado, escolha **Solve Unknowns (Resolver para as Incógnitas)** para executar o cálculo do ponto de bolha ou do ponto de orvalho. Escolha **More Information (Mais Informações)** para ver os valores dos fatores de correção no equilíbrio.

▶ EXEMPLO E.3
Cálculo do Ponto de Orvalho

Um sistema em fase vapor contém 30% de *n*-pentano (1), 30% de cicloexano (2), 20% de *n*-hexano (3) e 20% de *n*-heptano (4) a 1 bar. Determine a temperatura e a composição do líquido ao se formar a primeira gota de líquido no vapor.

SOLUÇÃO Este sistema corresponde ao quadrante IV, uma vez que a composição do vapor e a pressão são conhecidas. Escolha **Add (Adicionar)**, selecione **C5H12–*n*-Pentane (*n*-Pentano)** e entre "0.3" para a fração molar do vapor. Em seguida, escolha **Add (Adicionar)**, selecione **C6H12–Cyclohexane (Cicloexano)** e entre "0.3" para fração molar. Adicione **C6H14–*n*-Hexane (*n*-Hexano)** com fração molar de "0.2" e, finalmente, **C7H16–*n*-Heptane (*n*-Heptano)** com fração molar de "0.2". Entre "1 bar" para a pressão e clique **Solve Unknowns (Resolver para as Incógnitas)**. As frações molares do líquido e a temperatura de equilíbrio serão mostradas. A temperatura do ponto de orvalho é 75,7°C e a composição do líquido é:

Componente	*n*-Pentano	Cicloexano	*n*-Hexano	*n*-Heptano
x_i	0,10	0,35	0,16	0,40

◀

Equilibrium Constant (K_T) Calculator (Cálculo da Constante de Equilíbrio (K_T))
Escolha **Chemical Reaction Equilibria (Equilíbrio com Reação Química)** no menu principal do ThermoSolver, então escolha **Equilibrium Constant Calculation (Cálculo da Constante de Equilíbrio)**. O cálculo da constante de equilíbrio possibilita a determinação da constante de equilíbrio K a uma determinada temperatura, conforme se descreve na Seção 9.4. Os reagentes e os produtos de uma dada reação podem ser adicionados usando-se o botão Add no lado da janela correspondente aos reagentes ou aos produtos. *Certifique-se de especificar o coeficiente estequiométrico de cada substância quando esta é adicionada.*

Uma vez que todos os reagentes e produtos tenham sido adicionados, a equação química correta aparece na parte inferior da janela e o *status* da equação deve ser "Balanced" ("Equilibrada"). Se este não for o caso, selecione um reagente ou produto e escolha **Edit (Editar)** para mudar o coeficiente estequiométrico. Os coeficientes estequiométricos podem ser fracionários. Finalmente, entre com a temperatura, e a constante de equilíbrio será mostrada.

Reaction Equilibria Calculations (Cálculos de Equilíbrio com Reação)
Escolha **Chemical Reaction Equilibria** no menu principal do ThermoSolver, então escolha **Reaction Equilibria Calculations**. O programa de equilíbrio com reação determina a composição de um sistema reacional em equilíbrio, pelo método de minimização da energia de Gibbs apresentado na Seção 9.6. O programa é limitado a gases e sólidos.

Clique o botão **Add (Adicionar)** para adicionar uma ou mais de uma substância à reação. Na caixa de dialogo **Add (Adicionar)**, é necessário escolher um método para se calcular a energia de Gibbs de formação para uma determinada temperatura. Se a substância é selecionada a partir do banco de dados, a energia de Gibbs de formação será calculada automaticamente. Se a substância é adicionada manualmente pelo usuário, a sua energia de Gibbs de formação tem que ser fornecida para a temperatura em que a reação ocorre. Entre com o número de moles iniciais e clique **Add (Adicionar)** para adicionar a substância à reação.

Na janela principal, a temperatura e a pressão da reação podem ser fixadas e a correção da fase vapor pode ser escolhida. Clique **Calculate EQ (Calcular EQ)** quando tudo estiver pronto. Os resultados dos cálculos de equilíbrio serão mostrados em uma janela *pop-up*.

▶ E.2 ESTADOS CORRESPONDENTES USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO DE LEE–KESLER[1]

O algoritmo para solução da equação de estado de Lee–Kesler é descrito a seguir. Escolha uma temperatura e uma pressão reduzidas

$$P_r = \frac{P}{P_c} \qquad \text{e} \qquad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Obtenha v^*

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{P_r v^*}{T_r} = 1 + \frac{B}{v^*} + \frac{C}{(v^*)^2} + \frac{D}{(v^*)^5} + \frac{c_4}{T_r^3 (v^*)^2}\left(\beta + \frac{\gamma}{(v^*)^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{(v^*)^2}\right)$$

onde $$v^* = \frac{P_c v}{RT_c}$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}, \qquad C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3}, \qquad D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}$$

Simples: $$z = z^{(0)}$$

Correção: $$z^{(1)} = \frac{z^{(c)} - z^{(0)}}{0{,}3978}$$

[1]Extraído de B. I. Lee e M. G. Kesler, *AIChE Journal*, **21**, 510 (1975).

Funções residuais:

$$\frac{h_{T_r,P_r} - h^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{RT_c} = T_r \left\{ z - 1 - \frac{1}{T_r v^*} \left(b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2} \right) - \frac{1}{2T_r (v^*)^2} \left(c_2 - \frac{3c_3}{T_r^2} \right) + \frac{d_2}{5T_r (v^*)^5} + \frac{3c_4}{2T_r^3 \gamma} \times \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{(v^*)^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{(v^*)^2} \right) \right] \right\}$$

$$\frac{s_{T_r,P_r} - s^{\text{gás ideal}}_{T_r,P_r}}{R} = \ln \frac{z}{P[\text{atm}]} - \frac{1}{v^*} \left(b_1 + \frac{b_3}{T_r^2} + \frac{2b_4}{T_r^3} \right) - \frac{1}{2(v^*)^2} \left(c_1 - \frac{2c_3}{T_r^2} \right) - \frac{d_1}{5(v^*)^5} + \frac{c_4}{T_r^3 \gamma} \times \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{(v^*)^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{(v^*)^2} \right) \right]$$

Coeficiente de fugacidade:

$$\ln \varphi = z - 1 - \ln z + \frac{B}{v^*} + \frac{C}{2(v^*)^2} + \frac{D}{5(v^*)^5} + \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \times \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{(v^*)^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{(v^*)^2} \right) \right]$$

	Simples (0)	Correção (c)
b_1	0,1181193	0,2026579
b_2	0,265728	0,331511
b_3	0,154790	0,027655
b_4	0,030323	0,203488
c_1	0,0236744	0,0313385
c_2	0,0186984	0,0503618
c_3	0	0,06901
c_4	0,042724	0,041577
d_1	$1{,}55488 \times 10^{-5}$	$4{,}8736 \times 10^{-5}$
d_2	$6{,}23689 \times 10^{-5}$	$7{,}40336 \times 10^{-6}$
β	0,65392	1,226
γ	0,060167	0,03754

APÊNDICE F

Referências Bibliográficas

▶ F.1 FONTES DE DADOS TERMODINÂMICOS

Gerais

J. H. Keenan, F. G. Keys, P. G. Hill, and J. G. Moore, *Steam Tables* (New York: Wiley, 1969).

David R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 2002–2003).

P. J. Linstrom and W. G. Mallard, Eds., **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid).

Taylor Lyman et al., *Metals Handbook, Metalography, Structures, and Phase Diagrams*, 8th ed. (Vol. 8) (Metals Park, OH: American Society for Metals, 1973).

R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney (eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., (New York: McGraw-Hill, 1997).

Robert C. Reid, John M. Prausnitz, and Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed. (New York: McGraw-Hill, 1977).

Frederick D. Rossini et al., *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds* (American Petroleum Institute Research Project 44) (Pittsburgh Carnegie Press, 1953).

R. W. Rowley et al., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Evaluated Process Design Data* (Vol. 1–5) (Philadelphia: Taylor and Francis, 1989–2003).

Edward W. Washburn (ed.), *International Critical Tables* (Vol. III and V) (New York: McGraw-Hill, 1928, 1929).

Milan Zabransky et al., *Heat Capacity of Liquids* (Washington, DC: American Chemical Society; (Woodbury, NY: National Bureau of Standards, 1996).

Journal of Physical and Chemical Reference Data (New York, American Chemical Society.

Entalpia de Mistura

James J. Christenson, Richard W. Hanks, and Reed M. Izatt, *Handbook of Heats of Mixing* (New York: Wiley, 1982).

Frederick D. Rossini et al., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties* (circular of the National Bureau of Standards 500), Washington, DC: United States Printing Office (1952).

Equilíbrio de Fases

Ju Chin Chu, Shu Lung Wang, Sherman L. Levy, and Rejendra Paul, *Vapor–Liquid Equilibrium Data* (Ann Arbor: MI J. W. Edwards, 1956).

J. H. Dymond and E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures* (Oxford: Clarendon Press, 1980).

J. Grehling, U. Onken, and W. Alrt, *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection* (Multiple volumes) (Frankfort: DECHEMA; 1977–1980).

Shuzo Ohe, *Vapor–Liquid Equilibrium Data* (New York: Elsevier, 1989).

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering* (Boston: Butterworth, 1985).

Jaime Wisniak, *Phase Diagrams: A literature source book* (New York: Elsevier, 1981).

Jaime Wisniak and Mordechay Herskowitz, *Solubility of Gases and Solids: A Literature Source Book* (New York: Elsevier, 1984).
Jaime Wisniak and Abraham Tamir, *Liquid–Liquid Equilibrium and Extraction: A Literature Source Book* (New York: Elsevier, 1981).

Termoquímica

Ihsan Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3rd ed. (Vol. I and II) (New York: VCH, 1995).
M. W. Chase et al., *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd ed. (Washington, DC: American Chemical Society; Woodbury, NY: National Bureau of Standards, 1986).
O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann (eds.), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed. (Vol. I and II) (Düsseldorf): 2nd Ed. (Springer-Verlag, 1991).
Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum, and Gerard C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* (New York: Wiley, 1969).
Richard A. Robie and Bruce S. Hemingway, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and Higher Temperatures* (US Geological Survey Bulletin 2131) (Washington, DC: United States Government Printing Office, 1995).

▶ F.2 LIVROS-TEXTO E MONOGRAFIAS

Introdutórios

Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, and Mathew Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, (Menlo Park, CA: Addison-Wesley, 1963).
Olaf A. Hougen and Kennith M. Wilson, *Chemical Process Principles, Part One, Material and Energy Balances* and *Part Two, Thermodynamics* (New York: Wiley, 1943, 1947).
Octave Levenspiel, *Understanding Engineering Thermodynamics* (Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1996).
Michael J. Moran and Howard M. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 4th ed. (New York: Wiley, 2000).
George C. Pimentel and Richard D. Spratley, *Understanding Chemical Thermodynamics* (San Francisco: Holden-Day, 1969).
Gordon J. Van Wylen, Richard E. Sonntag, and Claus Borgnakke, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 4th ed. (New York: Wiley, 1994).

Intermediários

J. Richard Elliot and Carl T. Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics* Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1999).
B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, 3rd ed. (Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1999).
C. H. P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials* (New York: North-Holland, 1983).
Frederick D. Rossini, *Chemical Thermodynamics* (New York: Wiley, 1950).
Stanley I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd ed. (New York: Wiley, 1999).
R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids* (New York: Wiley, 1972).
J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th ed. (New York: McGraw-Hill, 1996).

Avançados

Kennith J. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, 3rd ed. (New York: Cambridge University Press, 1971).
Joseph O. Hirshfelder, Charles F. Curtiss, and R. Byron Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley, 1954).
Kenneth S. Pitzer, *Thermodynamics*, 3rd ed. (New York: McGraw-Hill, 1995).
John M. Prausnitz, Ruediger N. Lichtenthaler, and Edmundo Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed. (Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1999).

Jefferson W. Tester and Michael Modell, *Thermodynamics and its Applications*, 3rd ed., (Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997).
Hendrick. C. Van Ness and Michael M. Abbot, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions* (New York: McGraw-Hill, 1982).

Equilíbrio de Defeitos

F. A. Kroeger, *The Chemistry of Imperfect Crystals* (Vol. 2) (New York: North Holland Publishing Company, 1973).
W. Van Gool, *Principles of Defect Chemistry in Crystalline Solids* (New York: Academic Press, 1966).

Índice

A

Abaixamento do ponto de congelamento, 375
Adiabático, 5, 37
Água, 15
Anodo, 414
Aprendizagem profunda, 3
Associação, 165
Atividade, 294
Azeótropo, 343-348
  máximo em temperatura, 346
  mínimo em temperatura, 345

B

Balanço de energia mecânica, 121
Bocais, 73
Bomba, 74
Buraco, 434

C

Calor, 30, 34, 36-38
  latente, 32, 37, 60-64
  sensível, 32, 37, 54
Caminho, 5
  função, 5
  hipotético, 5, 38, 193
Campo elétrico, 150, 152
Capacidade calorífica, 53-60, 452-454
  gás ideal, 55, 193
  líquidos, 56
  média, 57
  modos moleculares, 54
  pressão constante, 56
  real, 201
  sólidos, 56
  volume constante, 54
Carga, 150, 151, 416
  pontual, 151
Catodo, 414
Célula
  eletrolítica, 414
  eletroquímica, 413
  galvânica, 413
Ciclo(s), 78
  de Carnot, 78-83
  de compressão de vapor, 124-131
  de Rankine, 124-128
  de refrigeração, 80, 128-131
Classe de moléculas, 162, 163, 178
Coeficiente
  de atividade, 293, 297
    baseado na molalidade, 416
    de sólidos, 319, 371
    dependência em função de T e P, 317
    diluição infinita, 294
    médio, 419
    referência da lei de Henry, 293, 355, 416, 433
    referência de Lewis/Randall, 293
  de desempenho, 80
  de expansão térmica, 176, 197
  de fugacidade
    correlações generalizadas, 280-282, 287, 483-486, 495
    definição, 275
    equações de estado, 278, 283-286
    gases puros, 277-282
  misturas, 282-288
  de Joule-Thomson, 214
  de performance, 129
  estequiométrico, 65, 396
Coleção de dados DECHEMA, 311, 313
Composto sólido, 368, 431, 437
Compressibilidade isotérmica, 176, 197
Concentração
  defeitos, 433
  massa, 377
  molal, 416
  portadores, 435
Condutividade térmica, 37
Configurações moleculares, 131
Conjunto fundamental, 194
Consistência termodinâmica, 302
Constante
  de Boltzmann, 9
  de equilíbrio, 399
    defeitos pontuais, 433
    dependência em função da temperatura, 401-405
    reação
    em fase gasosa, 405-411
    em fase líquida, 411
    heterogênea, 412
  de Faraday, 416
  dos gases, 24
Controle cinético, 393
Conversão de equilíbrio, 393
Correção de Poynting, 296
Correlações generalizadas, 163, 178-180, 471-486, 494
  coeficiente de fugacidade, 280-282, 287, 483-486, 495
  entalpia residual, 209, 475-478, 495
  entropia residual, 211, 479-482, 495
  gráficos/tabelas de compressibilidade, 178-180, 471-474, 494
Curva
  binodal, 358
  spinodal, 360

D

Dados termoquímicos, 399, 417
Defeito(s), 430
  pontual(is), 431
    atômico, 431-434
    átomos trocados, 431
    buraco, 434
    efeito da pressão parcial, 437-440
    elétron, 434
    eletrônico, 434-437
    Frenkel, 437
    impureza substitucional, 431
    intersticial, 319, 431
    nomenclatura, 432
    Schottky, 437
    vacância, 319, 431
Desmagnetização adiabática, 136
Destilação, 337
Diagrama(s)
  de Brouwer, 439
  de fases, 16, 330
    Pxy, 331, 336
    regra da alavanca, 20, 218, 331
    Txy, 337
    xy, 338
  PT, 16
  Pv, 16
Diferença de potencial elétrico, 415
Diferencial
  exata, 192
  variável, 192
Difusor, 73
Dimensões primárias do SI, 487
Dipolo, 153
Direcionalidade, 94
Dispersão, 157
Dispositivo de estrangulamento, 77
Distribuição de Maxwell-Boltzmann, 8, 32
Dopagem, 435

E

Eficiência, 45, 80, 103
  isentrópica, 123, 127
  Rankine, 125
Elemento
  de volume diferencial, 6
  vetorial, 428
Eletrodo padrão de hidrogênio, 417
Eletrólito, 414
Eletroneutralidade, 418, 432, 437
Elevação do ponto de ebulição, 372
Endotérmica, 64, 401
Energia, 30
  cinética, 30
    molecular, 8, 31, 150
  de ativação, 392
  de dissociação de ligação, 64, 393
  de Gibbs, 191, 227-232
    de formação, 400, 454-457
    de mistura, 290
    de reação, 399
    excesso, 301
    minimização, 362, 393, 494
    relação ao ELV, 339
  de Helmholz, 191
  interna, 30
    função residual, 222
    gás ideal, 33

potencial, 30
molecular, 10, 31, 150-167
Entalpia, 49, 56
de formação, 65, 454-457
de fusão, 61
de mistura, 245
de reação, 64-69, 401
de solução, 248
de sublimação, 61
de vaporização, 61
função residual, 207-214, 475-478, 495
gás ideal, 50
Entropia, 93-147
de mistura, 248
definição, 98
função residual, 207-214, 479-482, 495
informação, 97
molecular, 97
visão molecular, 131-137
Equação
de Antoine, 167, 234, 296, 330, 450-452
de Bernoulli, 121
de Clapeyron, 232-234
de Clausius-Clapeyron, 234
de estado, 148-189
cúbica, 168, 173
de Beattie-Bridgeman, 176
de Benedict-Webb-Rubin, 176
de Lee-Kesler, 176, 178, 209, 280-282, 492, 494
de Peng-Robinson, 174, 492
de Rackett, 177
de Redlich-Kwong, 173
de Soave-Redlich-Kwong, 173
de van der Waals, 168-173
forma de virial, 182, 279, 286
fugacidade de substância pura, 278
fugacidade de uma mistura, 286
definição, 149
fugacidade
da fase gasosa, 278, 283-286
do líquido, 318
virial, 174
de Gibbs-Duhem, 242
coeficientes de atividade, 297
de Margules
com dois parâmetros, 310-315, 492
com um parâmetro, 304-310, 315, 492
de Nernst, 417
de van Laar, 312
de Wilson, 312, 316, 492
NRTL, 312, 492
Equilíbrio, 11
de defeitos, 430-440
diagrama de Brouwer, 439
de fases, 6, 12, 225-271
substância pura, 227-237
de reação química, 13
casos, 405-411
defeitos pontuais, 431-434
independentes, 422
líquidos, 411
múltiplas, 420-430
regra das fases de Gibbs, 422
sistemas
eletroquímicos, 413-420
heterogêneos, 412
líquido-líquido (ELL), 357-364
curva
binodal, 358
spinodal, 360
minimização da energia de Gibbs, 362
líquido-líquido-vapor (ELLV), 364-367
líquido-vapor, 329-357
ajuste de modelos de coeficiente de atividade, 348-353
azeótropo, 343-348
coleção de dados DECHEMA, 311, 313
destilação, 337
desvios
negativos, 337
positivos, 336
lei de Raoult, 329-335
minimização da energia de Gibbs, 339
solubilidade de gases em líquidos, 353-357
mecânico, 12, 227, 276
químico, 12, 227, 260, 275
sólido-líquido (ESL), 367-372
sólidos puros, 367-370
soluções sólidas, 370-372
sólido-sólido (ESS), 367-372
térmico, 12, 227, 276
Estado, 4
de referência
energia, 30
fugacidade
de gás, 273, 277, 283-286
de líquido, 290
padrão, 398, 405, 411, 416
reação, 65
estacionário, 12, 49, 72-78, 111, 121
padrão, 398
eletrólito, 416
gases, 405
líquidos, 411
Exotérmica, 64, 401
Expansão
de Joule-Thomson, 214-219
de reação, 394, 397
efeito
da pressão, 406
da temperatura, 406
de substâncias inertes, 406
várias reações, 420

F

Fase, 5
fronteira, 6
Fator
acêntrico, 163, 450-452
pseudocrítico, 182, 287
de compressibilidade, 149, 178, 471-474
Favorecido energeticamente, 232, 308, 339, 393, 432
Favorecido entropicamente, 232, 308, 339, 394, 433
Flash, 334
Fluido supercrítico, 20
Força(s)
de van der Waals, 158
dipolo, 153-156
dispersão, 157
indução, 156
eletrostáticas, 151
intermolecular, 150-167
iônica, 419
motriz, 12, 39
químicas, 164-167
repulsivas, 160
Formação
energia de Gibbs de, 400, 454-457
entalpia de, 65, 454-457
Fronteira, 3
Fugacidade, 272-327
critério para o equilíbrio químico, 275
definição, 273
equações de estado, 278, 284
estado de referência, 273, 277, 283, 290
fase
sólida, 319
vapor, 276-290
gases puros, 277-282
líquido puro ou sólido puro, 294
misturas de gases, 283
total da solução, 275
Função(ões)
de estado, 5, 38
objetivo, 348
potenciais, 160
intermoleculares, 160-162
esfera rígida, 160
Lennard-Jones, 160-162
Sutherland, 160
residuais, 207-214, 475-482, 495
Fusão
congruente, 369
incongruente, 369

G

Gás, 4
ideal, 23-26, 149
balanço de energia de, 69-72
energia interna, 33
entalpia, 50
propriedade de mistura, 289
variação de entropia, 113-121
vapor *versus*, 20
Graus de liberdade, 14, 422

I

Indução, 156
Interações coulombianas, 151, 416
Interpolação, 23
Inversão de derivada, 195
Irreversível, 39-45, 95-97
Isentálpico, 77, 214
Isentrópico, 99
Isobárico, 5
Isocórico, 5
Isotérmico, 5

J

Junção líquida, 415

L

Lei, 2
de Coulomb, 151, 488
de Henry, 290, 353
dependência com T e P, 296
valores, 354
de Raoult, 329-335
desvio
negativo, 337
positivo, 336
Ligação hidrogênio, 163
Linha
de amarração, 20, 331
de inversão, 214
tripla, 17

Liqüefação, 214-219
Líquido, 6
  saturado, 17
  sub-resfriado, 17

M

Macroscópico, 6
Massa molecular, 450-452
Matriz dos coeficientes de fórmula química, 422
Média geométrica, 182
Meia-reação
  de oxidação, 414
  de redução, 414
Método da interseção da tangente, 257
Microscópico, 6
Minimização da energia de Gibbs, 393, 494
Miscibilidade parcial, 309, 358, 371
Misturas, 237-260
Modelos de coeficiente de atividade, 303-318
  a partir de dados azeotrópicos, 347
  assimétrico, 310-315
  Margules
    com dois parâmetros, 310-315, 492
    com um parâmetro, 304-310, 315, 492
  melhor ajuste de dados, 353-358, 492
  multicomponente, 315
  NRTL, 312, 492
    simétrico, 307, 314
  origem molecular, 305
  UNIQUAC, 315
  van Laar, 312
  Wilson, 312, 316, 492
Moléculas simples, 162, 178
Momento de dipolo, 153-156
Montagem pistão-cilindro, 3
Multiplicador de Lagrange, 429

N

Notação simbólica das células eletroquímicas, 415

O

Osmose inversa, 376

P

Parâmetro de interação binário, 180, 182
Permeabilidade do vácuo, 491
Permissividade do vácuo, 491-495
Pistão-Cilindro preso a uma mola, 59
Polarizabilidade, 156
Ponte salina, 415
Ponto
  crítico, 20, 163, 169
  de bolha, 331
  de ebulição normal, 18
  de orvalho, 331
  eutético, 368
  peritético, 369
  triplo, 16
Postulado de estado, 14, 192
Potencial
  de esfera rígida, 160
  de ionização, 157
  de Lennard-Jones, 160-162
  de Sutherland, 160
  padrão
    de meia-reação, 417
    de reação, 417
  químico, 261
    dependência com T e P, 263
    problemas matemáticos, 274
Pressão, 3, 10
  externa, 35
  osmótica, 375
  parcial, 19, 274
  pseudocrítica, 182, 287
  reduzida, 163
  saturação, 13, 18
  vapor, 18
Primeira lei da termodinâmica, 29-92
  sistemas
    abertos, 47-53, 72-78
    fechados, 45-47, 69-72
Princípio
  de Le Châtelier, 406
    dos estados correspondentes 180-182, 162-164
Processo, 5
  adiabático, 5, 37
  irreversível, 39-45, 95-97
  isentálpico, 77, 214
  isentrópico, 99
  isobárico, 5
  isocórico, 5
  isotérmico, 5
  Linde, 217
  politrópico, 72
  reversível, 39-45, 95-97
Propriedade(s), 3, 38
  auxiliar, 191
  coligativas, 372-378
    abaixamento do ponto de congelamento, 375
    elevação do ponto de ebulição, 372-378
    pressão osmótica, 375
  críticas, 20, 163, 169, 450-452
  de mistura, 244-252, 289
    energia de Gibbs, 290
    entalpia, 245
    entropia, 248
    gases ideais, 248, 289
    molecular, 245
    propriedade parcial molar, 253
    soluções ideais, 291
  de substância pura, 237, 243
  dependente, 14, 15, 191-193
  em excesso, 299-302
    classe I, 301
    classe II, 301
    energia de Gibbs, 301
  específica, 7, 21
  extensiva, 4
  fundamental, 191
  independente, 14, 15, 191-193
  intensiva, 4
  mensurável, 7, 190
  parcial molar, 237-243
    determinação
      analítica da, 253-256
      gráfica da, 256-259
    diluição infinita, 243, 258
    propriedade de mistura, 253
    relações entre, 259
  pseudocrítica, 182
  substância pura, 243
  total da solução, 238, 243

Q

Qualidade, 15

R

Reação(ões)
  na meia-célula, 414
  química
    associação, 165
    constante de equilíbrio, 399-405
    energia
      de dissociação de ligação, 64, 393
      de Gibbs, 399
    entalpia, 64-69, 401
    estequiometria, 65, 397
    extensão, 394, 397
    independentes, 422
    múltiplas, 420-430
      formulação pela constante de equilíbrio, 420-430
      minimização da energia de Gibbs, 428-430
    solvatação, 165
Rede
  cristalina, 367, 431, 434
    carga efetiva, 432
  termodinâmica, 190-224
    acesso a dados disponíveis, 196-198
    cálculo
      de dh, 202-207
      de ds, 198
      de du, 198-202
    mapa dos caminhos, 197
    relação entre propriedades, 191-198
Refrigerante, 128
Regra(s)
  cíclica, 196
  da alavanca, 20, 218, 331
  da cadeia, 195
  das fases de Gibbs, 14, 262
    sistemas reacionais, 422
  de área igual, 169, 235
  de Kay, 182, 287
  de Lewis da fugacidade, 287, 288
  de Lewis/Randall, 290, 295
  de mistura, 180, 285
    parâmetro de interação binária, 182
Relações
  de Maxwell, 195
  entre propriedades fundamentais, 193
Reservatório quente, 69, 80
Restrição estequiométrica, 422
Reversível, 39-45, 95-97

S

Segunda lei da termodinâmica, 93-147
  sistemas
    abertos, 110-113
    fechados, 107-110
Segunda lei de Newton, 487
Semicondutor, 434
  concentração de portador, 435
  extrínseco, 436
  intrínseco, 434
  portadores
    majoritários, 436
    minoritários, 436
  tipo
    n, 436
    p, 437

Sistema(s), 3
aberto, 3
primeira lei, 47-53, 72-78
segunda lei, 110-113
de unidades, 487-490
conversão entre CGS e SI, 492
eletroquímicos, 413-420
equação de Nernst, 417
notação simbólica, 415
fechado, 3
primeira lei, 45-47, 69-72
segunda lei, 107-110
isolado, 3
Sólido, 6
Solubilidade de gases em líquidos, 353-357
Solução(ões)
atérmica, 317
ideal, 290
regular, 250, 317
sólidas, 370-372
intersticiais, 370
substitucionais, 370
Soluto, 248, 292, 353
Solvatação, 165
Solvente, 248, 292, 353
Superfície *PvT*, 16-21

T

Tabelas de vapor, 21, 458-470
Temperatura, 3, 7-10
absoluta, 10
adiabática de chama, 66
Boyle, 214
consoluta, 359
inferior, 359
superior, 360
dependência da constante de equilíbrio, 401-405
ebulição normal, 18
escala, 9
eutético, 368
normal de fusão, 369
pseudocrítica, 182, 287
reduzida, 163
saturação, 18
Teoria de Debye-Huckel, 419
Termodinamicamente controlada, 393
Teste da área, 303
ThermoSolver, 174, 178, 188, 311, 323, 327, 341, 347, 384, 390, 403, 430, 432, 449, 492
banco de dados de substâncias químicas, 492
cálculo
de constantes de equilíbrio, 493
de equilíbrio reacional, 494
de pressões de saturação, 492
do ponto de bolha/ponto de orvalho, 493
instalação, 492
modelos para g^E – ajuste de parâmetros, 492
resolução
de coeficientes de fugacidade, 492
de equações de estado, 492
Trabalho, 30, 34-36
de eixo, 36, 49
de fluxo, 48
diferente do trabalho *Pv*, 229, 413
elétrico, 413, 415
Pv, 35
Trocador de calor, 74-77
Turbina, 74

U

Unidades
CGS, 151, 487-490
de Gauss, 151, 491
inglesas, 487
SI, 6, 487-490
Universo, 3

V

Valor de *K*, 330
Vapor
saturado, 18
superaquecido, 18
Vizinhanças, 3
Volume, 3, 7
de mistura, 245
específico, 4, 7
molar, 3
molar, 7
reduzido, 163

Z

Zero absoluto, 10

Serviços de impressão e acabamento
executados, a partir de arquivos digitais fornecidos,
nas oficinas gráficas da EDITORA SANTUÁRIO
Fone: (0XX12) 3104-2000 - Fax (0XX12) 3104-2016
http://www.redemptor.com.br - Aparecida-SP

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10